

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 242

19. September 1939

Heft 3, S. 225—312

Die Bildungswärmen von grünem Mangansulfid und wasserfreiem Manganchlorür

Von ANNELIESE KÖNNEKER und WILHELM BILTZ

Die Bildungswärme von gefälltem, rosafarbigem Mangansulfid, bezogen auf rhombischen Schwefel, wird von THOMSEN zu 44,39 kcal angegeben. BERTHELOT gibt den Wert 45,6. In dem Werke von BISCHOWSKY und ROSSINI¹⁾ findet sich die Bildungswärme 47,0. Als besten Literaturwert wählte 1939 K. K. KELLEY²⁾ den THOMSEN'schen 44,39. Diese Zahlen lassen sich in Einklang bringen mit Gleichgewichtsmessungen von JELLINEK und von PODJUSKY³⁾ und von BRITZKE, KAPUSTINSKI und WESSELOWSKI⁴⁾. Die Bildungswärme von grünem Mangansulfid war indessen noch nicht gemessen worden. Da uns von Untersuchungen über die Systeme Mangan/Schwefel⁵⁾ und Mangan/Phosphor⁵⁾ reines Material zur Verfügung stand, ließ sich diese Ergänzung leicht beibringen. Man löste einerseits reines metallisches Mangan in Salzsäure, andererseits reines grünes Mangansulfid in eben dieser Säure und brauchte zur Auswertung der Messungen nur die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs und als kleine Korrekturgröße die Lösungswärme von Schwefelwasserstoff.

Das Manganmetall war uns in dankenswerter Weise von Herrn Dr. W. ROHN, Vakumschmelze von W. C. Heraeus, Hanau a. M., zur Verfügung gestellt und enthielt laut Spektralanalyse zwischen 0,01 und 0,001% Fe und Si und unter 0,001% Cu, Ca und Al⁶⁾. Das grüne Mangansulfid war durch thermische Zersetzung bei 600° aus synthetischem Hauerit⁵⁾ gewonnen und enthielt

¹⁾ F. R. BISCHOWSKY u. F. D. ROSSINI, Thermochemistry. Reinhold Publishing Corporation. New York 1936.

²⁾ K. K. KELLEY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 203.

³⁾ K. JELLINEK u. G. v. PODJUSKY, Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928), 267.

⁴⁾ E. V. BRITZKE, A. F. KAPUSTINSKI u. B. K. WESSELOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933), 69.

⁵⁾ W. BILTZ u. FR. WIECHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 268; W. BILTZ, FR. WIECHMANN u. K. MEISEL, ebenda **234** (1937), 117; FR. WIECHMANN, ebenda **234** (1937), 130.

⁶⁾ G. GRUBE, K. BAYER u. H. BUMM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 805.

63,24 bzw. 63,31% Mn (Wismutatmethode); ber. 63,15%. Ein zweites Muster wurde aus den Elementen im Druckrohr bei 700—720° synthetisiert¹⁾. Mn gef. 63,16%. Manganmetall und synthetisches Mangansulfid wurden in Form grober Pulver verwendet; das Mangansulfid aus Hauerit lag sehr feinpulvrig vor und wurde daher während der Vorperiode im Kalorimeter gegen die Einwirkung von Wasserdampf und Luft durch einen Tropfen Paraffinöl geschützt, eine Vorsichtsmaßregel, die vielleicht unnötig war, weil ein Versuch ohne Paraffinöl dasselbe Ergebnis hatte.

Das Kalorimeter, das Meßverfahren und die Auswertung sind in allen Einzelheiten bei BILTZ und HOHORST²⁾ beschrieben. Als Lösungsmittel diente 20 er Salzsäure (1 Mol HCl auf 20 Mole H₂O; spez. Wärme zwischen 16 und 20%: 0,8486). Die Raumtemperatur betrug 20—22°. Beim Auflösen von Mangansulfid blieb ein Teil des entwickelten Schwefelwasserstoffs in der Kalorimetersalzsäure gelöst, und zwar bei Verwendung des feinpulvigen Materials aus Hauerit zu etwa 25%, bei Verwendung des grobstückigen synthetischen Sulfids nur etwa zu 10—15%. Die in Lösung verbliebene Menge H₂S wurde sofort nach jeder Messung in einer Probe der Kalorimetersäure jodometrisch bestimmt. Die molekulare Lösungswärme von H₂S beträgt für Wasser nach ZEUMER und ROTH³⁾ 4,52 kcal. Da nur ein Bruchteil dieses Betrages als Korrektur in unsere Lösungsgleichung eingeht, hielten wir es für unbedenklich, eben diesen Wert auch als Lösungs-

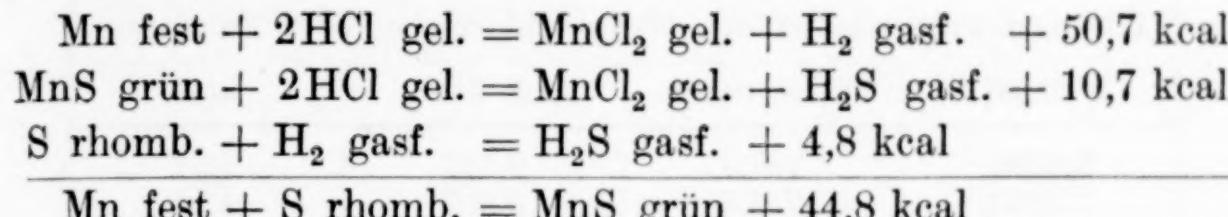
Tabelle 1

Lösungswärme von Mangan in 20 er Salzsäure Wasserwert 741,5 cal			Lösungswärme von grünem Mangansulfid in 20 er Salzsäure Wasserwert 741,5 cal			
g Subst.	Δθ korrig.	kcal	g Subst.	g H ₂ S gel.	Δθ korrig.	kcal
1,0222	1,273	50,7	2,2740	0,2684	0,416	10,4
1,1054	1,371	50,5	2,5770	0,2497	0,475	10,8
0,8744	1,091	50,8	3,5012	0,2578	0,629	10,7
0,8729	1,089	50,8	3,0306	0,2717	0,542	10,7
1,4996	1,862	50,6	2,3343	0,1908	0,418	10,6
1,1034	1,370	50,6	2,9802	0,1528	0,535	11,0
		50,7	2,2458	0,1639	0,410	10,9
						10,7

¹⁾ Vgl. H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 185.²⁾ W. BILTZ u. G. HOHORST, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1922), 1.³⁾ H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 777.

wärme von H_2S in der von uns benutzten Salzsäure zu verwenden. Die beim Lösungsvorgange entwichene Menge Schwefelwasserstoffs ergibt die bei gasentwickelnden Reaktionen anzubringende Verdunstungskorrektur. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Die Lösungswärme von Manganmetall ist der ähnlich von THOMSEN gefundenen Zahl 49,78 (Lösungsmittel 1 HCl, 25 H_2O) vergleichbar; doch war unser Metall unzweifelhaft reiner. Die Lösungswärmen unserer beiden Mangansulfid-Präparate unterscheiden sich nicht stärker als die Einzelmessungen; wir bilden also das Gesamtmittel. Dann folgt unter Verwendung der Bildungswärme von H_2S nach ZEUMER und ROTH:



Unsere Bildungswärme des grünen Mangansulfids **44,8 kcal** unterscheidet sich nur wenig von dem THOMSEN'schen Wert für das rosafarbige Präparat, 44,4. Betrachtet man den Unterschied als reell, so würde sich in sinnvoller Weise für den Übergang $\text{MnS rosa} \rightarrow \text{MnS grün}$ ein kleiner positiver Wärmebetrag ergeben. Die Bildungswärme von grünem Mangansulfid ist mehr als doppelt so groß, wie die Bildungswärme von CoS und NiS und fast das Doppelte der Bildungswärme von Eisensulfid. Diese letzte Beziehung ist von Wichtigkeit für eine bedeutungsvolle Reaktion der Technologie des Eisens, nämlich für die Umsetzung von metallischem Mangan mit Schweißeisen. Es ergibt sich mit der Bildungswärme von FeS, 22,8¹⁾ dann die Gleichung:

$\text{Mn fest} + \text{FeS fest} = \text{MnS fest} + \text{Fe fest} + \boxed{22,0 \text{ kcal}}$,
d. h. eine sehr bedeutende Wärmemenge. Ein im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung für diese Reaktion durch vorläufige Messungen direkt erhaltener Wert liegt nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Dr. W. OELSEN noch etwas höher.

Bildungswärme von Manganchlorür. Die älteren Werte liegen bei 111,99 kcal (THOMSEN) und 112,6 kcal (BERTHELOT). Die neue Bestimmung der Lösungswärme reinen Manganmetalls veranlaßte uns zu einer erneuten Auswertung dieses Wärmebetrages unter Verwendung moderner Hilfsgrößen, wozu die Lösungswärme wasserfreien Manganchlorürs nochmals besonders bestimmt wurde. Manganchlorür

¹⁾ H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. physik. Chem. Abt. A **173** (1933), 372.

wurde aus dem Hydrat entwässert¹⁾, in ein Glasrohr mit Zertrümmerungskugel übergeführt und dann nochmals von Wasserspuren befreit:

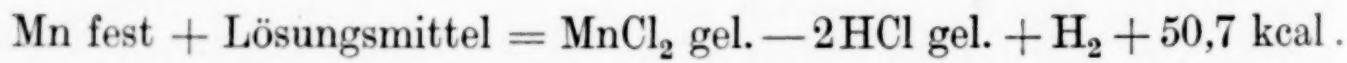
	Mittel	ber.
Mn gef. 43,61%, 43,61%:	43,61	43,65
Cl gef. 56,63%, 56,20%:	56,42	56,35
	100,03	

Zum Lösen des Manganchlorürs wurde die Kugel unter der Kalorimetersalzsäure zertrümmert und der Lösevorgang durch eine Zusatzrührung (bis fast auf den Boden des Kalorimeters reichender Spiralrührer aus Glas) beschleunigt. Die Messungen sind in Tabelle 2

Tabelle 2

Lösungswärme wasserfreien Manganchlorürs in 20er Salzsäure			
g Subst.	Wasserwert	$\Delta \vartheta$ korrig.	kcal
3,4396	751,7	0,607	16,7
2,9262	751,6	0,507	16,4
1,9919	751,6	0,345	16,4
			16,5

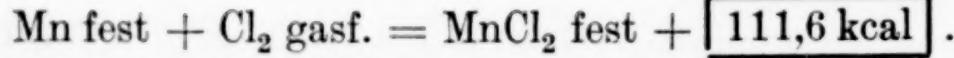
wiedergegeben. Für das Auflösen von $MnCl_2$ in 350 Molen H_2O fand THOMSEN 16,01 kcal. Zur Auswertung ist die obige Lösungsgleichung für metallisches Mangan in 20er Salzsäure nach folgender Form zu schreiben:



Setzt man in diese Gleichung unsere Lösungswärme von $MnCl_2$:



ein und ferner die Bildungswärme von HCl gel. in 20 H_2O ²⁾, so ergibt sich:



Dieser Wert liegt unweit des von THOMSEN erhaltenen, während sich BISCHOWSKY und ROSSINI für den höheren 112,7 entscheiden.

¹⁾ Vgl. W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **109** (1920), 93.

²⁾ Bildungswärme von gasförmigem HCl aus gasförmigen Partnern nach dem modernsten Werte von ROTH 21,9 kcal; Lösungswärme von gasförmigem HCl in 20 H_2O 16,8 kcal nach M. WREWSKY u. N. SAWARITSKY interpoliert, Z. physik. Chem. Abt. A **112** (1924), 93. Bildungswärme von $HCl \cdot 20 H_2O$, also 38,7. Nach BISCHOWSKY u. ROSSINI ist die Bildungswärme von $HCl \cdot 20 H_2O$ mit dem modernen Wert für die Bildungswärme gasförmigen Chlorwasserstoffs korrigiert 38,8.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorg. Chemie.
Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Über die Reaktion: $\text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons 2\text{CoS} + \text{CoS}_2$

Von MAX HEIMBRECHT und WILHELM BILTZ,
mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit einer Abbildung im Text

Beim Absuchen des Gebietes zwischen CoS_2 und CoS vermochten O. HÜLSMANN und W. BILTZ¹⁾ weder tensionsanalytisch noch röntgenographisch Anhaltspunkte für das Bestehen von Co_3S_4 (Kobalthiospinell, Linneit) zu finden und die Wiederholung des Versuches von DE JONG und WILLEMS²⁾, die unter H_2S aus CoS den Linneit erhalten hatten, führte zu CoS_2 . DICK LUNDQUIST und A. WESTGREN³⁾ erhielten Co_3S_4 aus den Elementen durch Zusammenschmelzen und Temperi bei 500—650°. Wie sich nun herausstellte, lassen sich die beiderseitigen Ergebnisse sehr einfach vereinigen: Die Tensionsanalyse bezieht sich auf Temperaturen von mindestens 700°, weil bei tieferen Temperaturen die Dampfdrucke zu klein und ungenau meßbar sind. Die Zerfallstemperatur des Co_3S_4 liegt bei etwa 680°, also über dem Temperaturbereich, in dem der Linneit durch Temperi erhalten wurde. Hierüber folgen einige Angaben:

3 g eines Gemisches von reinem Kobaltpulver⁴⁾ und reinem Schwefel im Verhältnis 3 : 4 wurden 82 Stunden im Quarzrohre bei 650° getempert und abgeschreckt. Man erhielt in Übereinstimmung mit DICK LUNDQUIST und A. WESTGREN das Thiospinellbild. Als dieses Präparat 24 Stunden auf 750° erhitzt und dann abgeschreckt worden war, erwies es sich als vollständig in die Einzelsulfide zerfallen. Der Nachweis dafür wurde einmal röntgenographisch erbracht und dann durch tensimetrische Messungen des Schwefeldampfdruckes. Man erhielt zwischen 700 und 760° in hinreichender Übereinstimmung die Dampfdrucke, die sich aus dem System $\text{CoS}-\text{CoS}_2$ nach HÜLSMANN und BILTZ ergeben. Rückwärts verläuft die Reaktion langsam. Als das tensimetrisch gemessene Präparat 20 Stunden bei 650° geblieben

¹⁾ O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 73.

²⁾ F. W. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 313.

³⁾ DICK LUNDQUIST u. A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 85.

⁴⁾ W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 350.

war, fanden sich im Röntgengebilde die Linien aller drei Sulfide; nach 175 stündigem Tempern bei 500° war aber eine Rückumwandlung in den Thiospinell vollständig. Damit erklärt sich, daß die Bilder der tensionsanalytisch gemessenen Präparate von HÜLSMANN und BILTZ, die eine derartige Nachbehandlung nicht erfahren hatten, nur CoS und CoS_2 hatten erkennen lassen.

Zur annähernden Festlegung der Umsetzungstemperatur verfuhren wir in zweifacher Weise: Erstens wurden je 100 mg Co_3S_4

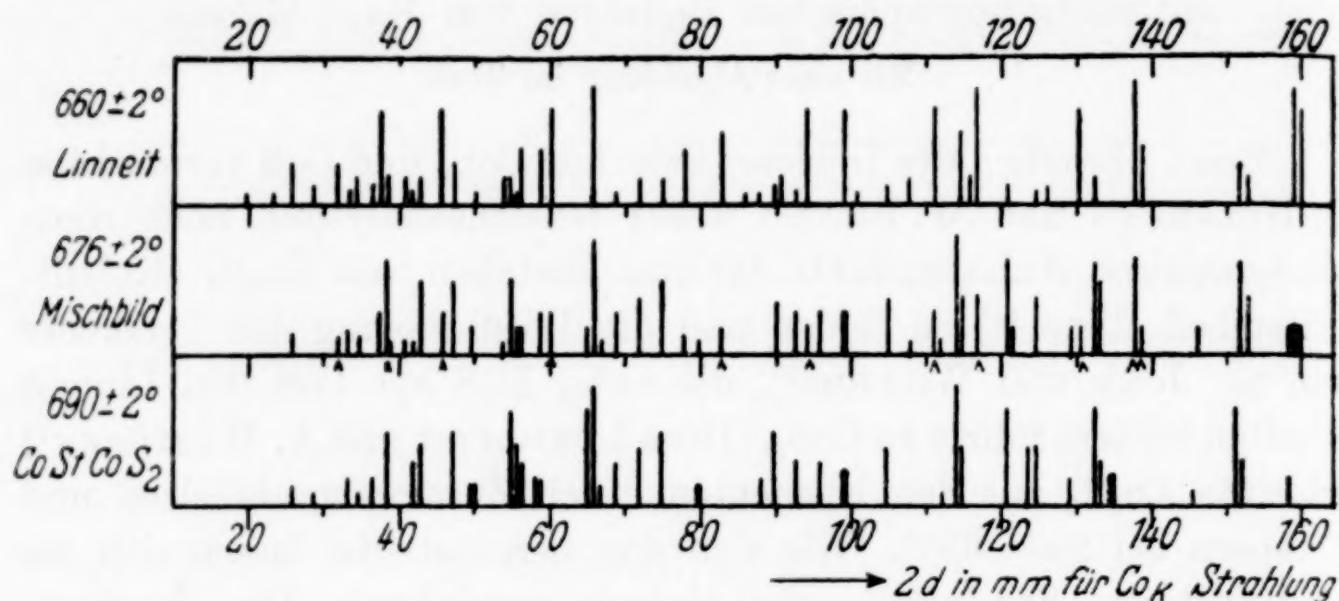


Abb. 1. Röntgenbilder von Kobaltsulfid-Präparaten

verschieden hoch und verschieden lange erhitzt, abgeschreckt und röntgenographisch untersucht:

Temperatur	Zeit in Std.	Röntgenbild (vgl. Abb. 1)	Aussehen
$660 \pm 2^{\circ}$	100	reines Co_3S_4 -Bild	mattdunkelgrau, unveränd.
$676 \pm 2^{\circ}$	45	Mischung d. CoS - u. CoS_2 -Bildes m. wenig Co_3S_4 -Linien	silbrig glänzend
$690 \pm 2^{\circ}$	24	nur CoS - und CoS_2 -Linien	silbrig glänzend

Hiernach ist das Nebeneinander der Partner unserer Reaktion bei etwa 676° gerade erfaßt. Bei 690° war in verhältnismäßig kurzer Zeit das Doppelsulfid verschwunden, bei 660° war es vollkommen erhalten geblieben. Schon das Aussehen der Präparate zeigte den Unterschied.

Zweitens erhitzte man in der Versuchsanordnung nach SALADIN-LE CHATELIER den Thiospinell und erhielt bei diesem sehr empfindlichen Verfahren den Umsetzungspunkt bei 677° (auf den Schmelzpunkt des Antimons als Eichpunkt bezogen). Eine Rückumwandlung beim Abkühlen wurde hier nicht beobachtet und war nach den vor-

liegenden Erfahrungen auch nicht zu erwarten. Der Wärmeeffekt bei der Umwandlung ist gering und wohl von der nämlichen Größenordnung, wie bei der α, β -Umwandlung des metallischen Mangans¹⁾, die in unserer Versuchsanlage zum Vergleich gemessen wurde.

Als Umsetzungstemperatur des Co_3S_4 möchten wir den abgerundeten Wert **680°** mit der üblichen Unsicherheit der letzten Stelle annehmen. Die Fälle sind sehr zahlreich, in welchen eine thermische Analyse durch Untersuchung der Umsetzungen im festen Zustande ergänzt werden mußte. Hier liegt ganz ähnlich eine gegenseitige Ergänzung des Befundes im kondensierten System und des Befundes im System fest/gasförmig vor. Herr WESTGREN, den wir von unseren Ergebnissen in Kenntnis setzten, hatte die Freundlichkeit uns mitzuteilen, daß auch bei ihm der Zerfall von Co_3S_4 in die Partner bei höherer Temperatur beobachtet worden sei, wenngleich eine Erwähnung dessen in der Veröffentlichung unterblieb. Es herrscht somit in dieser Angelegenheit vollkommene Übereinstimmung.

DE JONG und WILLEMS hatten, wie erwähnt, Co_3S_4 aus gefälltem CoS in 10 Stunden bei 400—450° unter H_2S erhalten. Der Versuch von HÜLSMANN und BILTZ führte mit synthetischem CoS im H_2S -Strom bei den gleichen Bedingungen zu CoS_2 . Dieselbe vollständige Aufschwefelung ergab jetzt eine Wiederholung mit gefälltem CoS; man erhielt $\text{CoS}_{2,04}$ von reinem Pyrittyp. Da aber eine unvollständige Aufschwefelung des CoS im Temperaturgebiet von 400—450°, d. h. im Existenzgebiete des Co_3S_4 mit Notwendigkeit zum Thiospinell führen muß, so liegt auch hier kein Problem mehr vor.

Die Gittermessungen der drei hier interessierenden Kobaltsulfide durch DICK LUNDQUIST und A. WESTGREN erlauben eine Kontrolle der Molvolumina:

Röntgenographisch berechnete Molvolumina (MV_R) von Kobaltsulfiden nach Messungen von DICK LUNDQUIST u. A. WESTGREN

	MV_R	$MV_{\text{pyk.}}^{\text{2)}}}$	Bemerkungen	S-Inkrement ber. mit Co = 8,6
CoS	15,4	16,4	—	8,8
$\text{CoS}_{1,33}$	20,9	—	additiv ber. 18,8	10,7
CoS_2	25,5	26,0	MV_R -Wert 27,2 nach DE JONG u. WILLEMS	9,5

¹⁾ G. GRUBE, K. BAYER u. H. BUMM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 805.

²⁾ Nach O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 83.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich dreierlei: Erstens wird der ältere Wert für CoS_2 (27,2) durch den niedrigeren 25,5 ersetzt; das ist sehr befriedigend, denn er liegt nunmehr unterhalb des pyknometrisch gefundenen 26,0, wie das die Regel ist, und nicht darüber. Zweitens folgt aus dem Vergleich, daß sich das Volumen von Co_3S_4 nicht additiv aus den Räumen der Partner 2CoS und CoS_2 zusammensetzt (18,8), sondern daß es größer ist (20,9). Der Zerfall des Linneits in seine Partner erfolgt also unter Kontraktion. Schließlich sieht man, wie die S-Inkremeante sämtlich unter dem Normalwert (12) für Schwefel in halbmetallischen Verbindungen liegen. Das ist bei Eisen und Nickel ähnlich.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Zur Frage des Bestehens eines höheren Eisenphosphids

Von MAX HEIMBRECHT und WILHELM BILTZ

Mit einer Abbildung im Text

Mangan, Kobalt und Nickel bilden Triphosphide¹⁾, unter denen das des Kobalts bei weitem am beständigsten ist, wie die nachstehenden Rechenwerte für die Dissoziationstemperaturen bei Abgabe von P_4 zeigen:

	MnP_3	CoP_3	NiP_3
$t^0_{P=760}$	720	1090	660

Beim Eisen war man durch Drucksynthesen im Höchstfalle nur zu Präparaten mit $n = 2,19$ bis $2,32$ gekommen²⁾; doch erwies sich röntgenographisch das zuletzt genannte als ein Ungleichgewichtspräparat mit den Bildern aller vier Eisenphosphide. Nun hatte es sich beim Nickel ergeben, daß man durch Drucksynthese der Elemente zwar nur zu ungleichteiligen Präparaten mit $n < 2$ gelangt, wohingegen nach dem Verfahren von JOLIBOIS (Aufphosphorn einer Zinn-Nickel-Legierung) ein Phosphid $NiP_{3,02}$ erhalten wird. Das Versagen des Nickels bei der Drucksynthese ist verständlich, wenn man die leichte Zersetzbarkheit des NiP_3 bedenkt und zudem berücksichtigt, daß niedere Nickelphosphide zum Teil leicht schmelzbare, oberflächenarme, also wenig reaktionsfähige Präparate liefern. Es wurde daher versucht, beim Eisen nach dem Verfahren von JOLIBOIS zu einem definierten Phosphid mit $n > 2$ zu gelangen, um zu erfahren, ob das Fehlen des höchsten Eisenphosphids im Wesen der Sache liegt.

20 g einer Zinnlegierung mit 5% Eisen wurden im Druckrohr etappenweise zunächst mit 5 g roten Phosphors und dann noch einmal mit 5—4 g Phosphor behandelt; die Präparate wurden wie üblich mit Salzsäure von der Hauptmenge Zinns befreit; vorhandenes SnP_3

¹⁾ W. BILTZ u. FR. WIECHMANN, Manganphosphide, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 117; W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Kobaltphosphide, ebenda **241** (1939), 349; W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Nickelphosphide, ebenda **237** (1938), 132.

²⁾ W. FRANKE, K. MEISEL, R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934), 346 bzw. K. MEISEL, ebenda **218** (1934), 360.

wurde durch thermische Nachbehandlung zu dem salzsäurelöslichen Sn_4P_3 abgebaut und dieses mit Säure entfernt:

Nr.	Heizperiode		Thermische Nachbehandlung	FeP_n <i>n</i>	Analyse in %	Aussehen
	Zeit in Std.	<i>t</i> °				
I	45	600	2+3 Std. b. 400°	2,57	41,1 Fe; 58,6 P; 0,2 Sn-haltiger Rückstand	grauschwarz kristallinisch
	60	650				
III	24	650	5 Std. bei 350°	3,88	31,5 Fe; 67,7 P; 0,6 Sn-haltiger Rückstand	grauschwarz kristallinisch
	288	660				

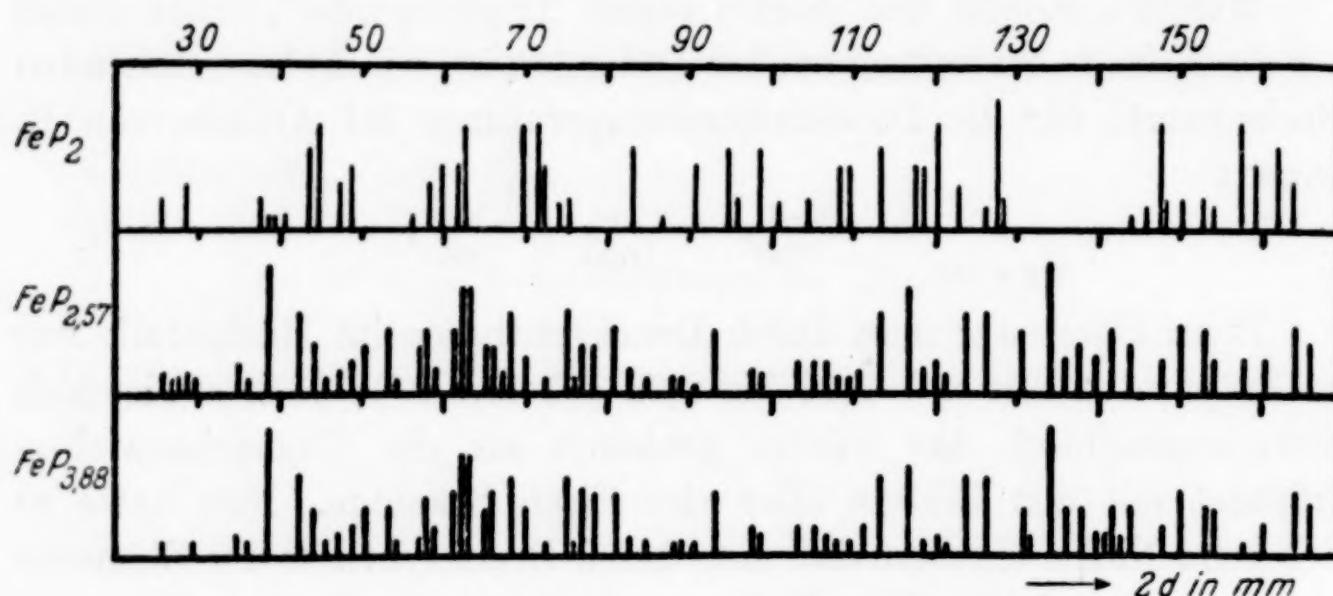


Abb. 1. Röntgenbilder von Eisenphosphid-Präparaten

Das linienreiche Röntgenbild von $\text{FeP}_{2,57}$ (Abb. 1; Röntgenaufnahmen von K. MEISEL; Co_K -Strahlung) ist durchaus verschieden von dem des FeP_2 , wie es früher und damit übereinstimmend jetzt an einem Kontrollpräparat erhalten wurde; auch vom Fehlen der FeP -Linien konnte man sich in den Gebieten, wo Überschneidungen nicht vorliegen, überzeugen. Um zu entscheiden, ob unverbundener Phosphor vorlag, wurden die Bilder von drei verschiedenen Präparaten roten Phosphors hergestellt: Von einem Präparat, wie es bei Phosphidsynthesen im oberen Teile der Druckröhren anfiel, einem Präparat, das nach JOLIBOIS unter Zugabe von etwas Jod als Katalysator hergestellt war¹⁾, und einem nach HITTORF-STOCK hergestellten Präparat (Umkristallisieren roten Phosphors aus Blei²). Bei weitem das klarste Bild lieferte das zuletzt genannte Phosphorpräparat im Gebiete kleiner

¹⁾ P. JOLIBOIS, Compt. rend. 149 (1909), 287.

²⁾ A. STOCK u. F. GOMOLKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909), 4513; A. STOCK u. E. STAMM, ebenda 46 (1913), 3497.

Ablenkungswinkel. Die betreffenden stärksten Linien ließen sich in dem $\text{FeP}_{2,57}$ -Bild nicht erkennen.

Die Dichte von $\text{FeP}_{2,57}$, $d_{25/40}$, lag bei 4,43 entsprechend einem MV 30,5 und einem Phosphorinkrement von $9,1 \text{ cm}^3$. Die Raumbeanspruchung des Phosphors in den Triphosphiden von Mn, Co, Ni beträgt 9,1—9,9. Die Farbe war grauschwarz, während die Farbe von phosphorhaltigen Gemischen braun bis rot ist. Nach Röntgenbild, Raumbeanspruchung und Farbe handelt es sich somit um ein Eisenphosphid mit $n > 2$. Das Präparat III hatte bei der sehr langen Behandlung mit Phosphor¹⁾ eine großen Anteil aufgenommen; n betrug 3,88. In Farbe und Röntgenbild unterschied es sich von $\text{FeP}_{2,57}$ nicht (Abb. 1). Insbesondere ist zu vermerken, daß eine Linienverschiebung nicht wahrzunehmen war; der Phosphorüberschuß war also in das Gitter ohne nennenswerte Verzerrung eingetreten.

Das höhere Eisenphosphid ist im Gegensatz zu den Triphosphiden von Mn, Co und Ni nicht absolut stabil. Die tensimetrischen Prüfungen führten nicht zu Druckgleichgewichten; eine Einstellung von oben war unmöglich²⁾; es ließ sich eine bei zufälliger Temperaturerhöhung eingetretene Druckerhöhung nicht wieder rückgängig machen. Die beim Einstellen von unten erhaltenen Endwerte sind als Drucke gehemmter Einstellgeschwindigkeit zu betrachten, wenngleich sie unter sich ein für die verschiedenen Temperaturen sinnvolles System zu bilden scheinen³⁾. Mit dieser Instabilität steht im Einklange, daß sich insbesondere im Gebiete höherer Phosphorkonzentrationen bisweilen unkontrollierbare, lebhafte Entwicklungen von Phosphordampf vollzogen, der sich im Phosphorabschlußhahn des Gerätes nicht kondensieren ließ.

Es war nicht möglich, präparativ an $\text{FeP}_{2,57}$ oder an ein Eisen-diphosphid, wie es durch Abbau von $\text{FeP}_{2,57}$ erhalten war, direkt Phosphor wieder anzulagern. Die Präparate blieben auch beim

¹⁾ Eine JOLIBOIS-Synthese bei zu niedriger Temperatur (600°) und in zu kurzer Zeit (65 Stunden) führte zu einem phosphorarmen Ungleichgewichtspräparat mit $n = 1,5$, das FeP_- , $\text{FeP}_{2,55}$ - und vielleicht FeP_2 -Linien erkennen ließ und erst nach Temvern in ein nur aus FeP und FeP_2 bestehendes Zweiphasengemisch überging.

²⁾ Beispielsweise blieben Drucke bei 456 mm, 396 mm und 650 mm stehen, statt bei < 70, 230 und 150 mm, wie sie beim Einstellen von unten als Enddrucke erreicht waren.

³⁾ Für $n = 2-2,4$ ergaben sich z. B. folgende Druck-Temperaturpaare:

Σp	78	138	374	627 mm
t°	652	676	702	729 mm.

Tempern braun, zeigten das Röntgenbild des Diphosphids und waren somit Gemische. Nur in einem einzigen Falle, wo man von den Elementen ausgegangen war und zunächst nur ein $\text{FeP}_{0,45}$ erhalten hatte, konnte man durch Aufphosphorn und Tempern ein Präparat ($n \sim 2$) mit einem Röntgenbild erhalten, das neben FeP -Linien vielleicht FeP_2 -Linien und eine Andeutung einer Linie des höchsten Phosphids zeigte.

Das höchste Eisenphosphid ist somit nur als instabiles Produkt auf dem Umwege über die Zinn-Eisen-Legierung oder vielleicht in gekoppelter Reaktion neben anderen Phosphiden zu erhalten.

Bei dem Versagen der Tensionsanalyse ist es uns nicht möglich gewesen, auf diesem Wege eine Aussage über die Grenzzusammensetzung des höchsten Eisenphosphids zu gewinnen. Man erhielt bei mehrfachen tensimetrischen Versuchen den Eindruck, als ob die Grenzverbindung noch reichlich Phosphor in Lösung aufzunehmen vermöge, wofür ja schon das homogene Aussehen des Präparates $\text{FeP}_{3,88}$ sprach. Bemerkenswert ist, daß das Röntgenbild von $\text{FeP}_{2,57}$ keine Diphosphidlinien aufweist; es verhält sich demnach nicht als Zweiphasengebilde zwischen FeP_2 und $\text{FeP}_{>2,6}$. Hinsichtlich der Grenzzusammensetzung kann man demnach die Formulierung $n \geq$ etwa 2,6 P verantworten.

Die einleitend betonte Ausnahmestellung des Eisens in der Mn-Ni-Reihe bleibt somit trotz des Existenznachweises eines höheren Eisenphosphids bestehen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 90¹⁾

Germaniumphosphid

Von MARIA ZUMBUSCH²⁾, MAX HEIMBRECHT und WILHELM BILTZ

Mit 2 Abbildungen im Text

Es war nichts davon bekannt, wie sich Germanium gegenüber Phosphor verhält. Man konnte neugierig sein, ob es ähnlich dem Silicium oder ähnlicher dem Zinn reagiert. Der Versuch ergab, daß sich im System Germanium/Phosphor genau so, wie im System Silicium/Phosphor nur ein einziges Phosphid, ein Monophosphid, auffinden ließ, während Zinn mit Phosphor mehrere Phosphide: SnP_3 , Sn_4P_3 und wahrscheinlich Sn_3P_4 bildet³⁾. Ein Unterschied zwischen SiP und GeP besteht aber in der thermischen Beständigkeit: Der Phosphordruck einer Atmosphäre wird von SiP bei 1140°4), von GeP bereits bei 580° erreicht. SiP ist rehbraun, unmetallisch; GeP rein schwarz; auch die Röntgenbilder zeigen wesentliche Unterschiede. SiP wird durch kochendes Wasser weitgehend hydrolysiert; GeP ließ sich quantitativ nur über einen oxydierenden Schmelzaufschluß in Lösung bringen.

Das benötigte Germaniummetall wurde aus Germanit über das Tetrachlorid und das Dioxyd dargestellt. Das Germaniumdioxyd wurde in Anteilen von 4—5 g bei 550° je 2—3 Stunden im Wasserstoffstrom reduziert, bis nach drei- bis viermaliger Wiederholung das Gewicht konstant blieb. Stieg die Reduktionstemperatur über 600° , so traten Verluste an Germanium auf. Das Germanium fällt bei unserer Art der Reduktion feinpulvrig und reaktionsfähig an. Der Feingehalt der Präparate wurde durch Überführung in das Dioxyd geprüft; es gelingt dies leicht und sicher durch Auflösen der Probe in

¹⁾ Beitrag 89: W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Über die Phosphide des Kobalts. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 349.

²⁾ Über Einzelheiten vgl. Diplomarbeit MARIA ZUMBUSCH, Hannover 1939.

³⁾ Vgl. die kritische Zusammenstellung bei M. HANSEN, Zweistofflegierungen, S. 973. Berlin bei J. Springer, 1936.

⁴⁾ W. BILTZ, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1938 X.

heißem dreiprozentigem Perhydrol (Platintiegel), Eindampfen und Verglühen. Das erhaltene Germanium war danach $99,8 \pm 0,3\%$ ig.

I. Zwei technische Vorbemerkungen

Die erste Bemerkung betrifft die bei der Herstellung und Handhabung des Germaniumphosphids nicht außer acht zu lassende Flüchtigkeit des elementaren Germaniums, die zweite die Analyse von Germaniumphosphidpräparaten.

Über die Flüchtigkeit elementaren Germaniums lag zunächst eine Anzahl von Beobachtungen vor, die indessen von den Autoren selbst vorsichtig bewertet wurden, insoweit es sich um Reduktion noch oxydhaltigen Metalls (Bildung von flüchtigem GeO) oder um Sublimation in einer Wasserstoffatmosphäre handelte, wo an eine Beteiligung des Wasserstoffs bei der Verflüchtigung gedacht werden könnte. Entscheidend erscheint indessen bereits ein Versuch von MÜLLER, PIKE und GRAHAM¹⁾, bei dem regulinisches Germanium in evakuiertem, zugeschmolzenem Rohr auf 760° erhitzt wurde; in dem aus dem Heizraume ragenden Teil des Rohres ließen sich Germaniumspiegel erzeugen, deren Gesamtgewicht einer Verflüchtigung von 2,5 mg pro Stunde entsprach. Auch Spiegel, die zunächst im Wasserstoffstrom erzeugt waren, ließen sich im Vakuum bei 800° sublimieren. Wir erhitzten Pulver regulinischen Germaniums, das aus Germanit hergestellt und nach der Reduktion im Wasserstoffstrom geschmolzen war, in zwei je 5stündigen Etappen auf 650—700°, während in dem Erhitzungsrohre ein Vakuum von 10^{-2} bis 10^{-3} mm erhalten wurde; es entstanden Germaniumspiegel mit dunkelrot-grünen Oberflächenfarben:

Etappe	Einwaage mg	Verlust mg	Verlust mg pro Stunde
I	155,3	10,1	2
II	145,2	6,8	1,4

Dies deckt sich hinsichtlich der Größenordnung des Verflüchtigungseffektes mit den zitierten Erfahrungen und erweist, daß in keineswegs extremem Hochvakuum bereits bei 650—760° mit einer merklichen Verflüchtigung des Elementes zu rechnen ist. Damit erklären sich die folgenden, zum Teil zunächst unverständlichen Erfahrungen, die uns bei den präparativen Arbeiten aufgefallen waren:

¹⁾ I. H. MÜLLER, E. F. PIKE u. A. K. GRAHAM, Proc. Amer. philos. Soc. 65 (1926), 15.

1. Bei einem bis zum vollständigen Verluste des Phosphors durchgeführten Abbau des Monophosphids (vgl. Tabelle 3, S. 243) wurde der aus Germanium bestehende Rückstand (439 mg) zur Prüfung auf Gewichtskonstanz in zwei Etappen noch je 2 Stunden auf 600—650° im Vakuum erhitzt gehalten. Es entstand ein deutlicher Spiegel im kälteren, aber noch im Ofen befindlichen Teile des Erhitzungsrohres; das Sublimat konnte danach nicht Phosphor sein. Die Auswaagen entsprachen einem Verluste von 3,8 bzw. 2,9 mg pro Stunde.

2. Unsere Drucksynthesen verliefen in zugeschmolzenen Syntheseröhrchen bei 650—700° und einer Erhitzungsdauer von 80—90 Stunden. Dabei herrschte in den Röhrchen ein gewisses Temperaturgefälle; in den Spitzen der Röhrchen fand sich stets etwas germaniumhaltiges Sublimat; in einem Falle so viel, wie zur Röntgenanalyse reichte; es erwies sich als GeP-haltig. Nach den vorliegenden Erfahrungen kann dieses an jener Stelle aus verpflüchtigtem Germanium und Phosphordampf entstanden sein, und es ist nicht nötig anzunehmen, daß das Phosphid als solches flüchtig ist.

3. Vorversuche zur Phosphidsynthese wurden in der Versuchsanordnung „nach FARADAY“ vorgenommen, wobei der mit regulinischem Germanium beschickte Teil des Horizontalrohres auf 850—900° bzw. 1050—1100°, d. h. im letzten Falle über den Schmelzpunkt des Germaniums erhitzt war, während der kältere Teil jedesmal 450° heiß blieb. Es fanden sich nach 45—50-stündiger Versuchsdauer in dem Germanium höchstens 0,9% Phosphor, aber in der kälteren Phosphorseite trat Germanium auf; d. h. die Versuche waren entgegengesetzt der Erwartung verlaufen: Nicht Phosphor war zum Germanium gewandert, sondern umgekehrt, Germanium in die kältere Hälfte. Seine Erklärung fand dies einmal darin, daß die angewendeten Germanium-Temperaturen die Dissoziationsstemperatur des Phosphids bereits überschritten hatten und dann darin, daß Germanium als Element sublimiert. Die Auswaage des im kälteren Rohrteile Vorhandenen war höher als die Phosphoreinwaage; dieses Plus konnte nur aus verpflüchtigtem Germanium stammen. Wir fanden 47 bzw. 277 mg, d. h. 1—5,5 mg verpflüchtigtes Germanium pro Stunde Erhitzungszeit. Die Werte sind mit den im Vakuum erhaltenen Zahlen nicht direkt zu vergleichen; sie zeigen, daß die Verflüchtigung bei einer Temperatur oberhalb des Germaniumschmelzpunktes beträchtlich ist.

Nach den vorliegenden Beobachtungen und den präparativen Erfahrungen dürfte es keinen allzu erheblichen Schwierigkeiten unterliegen, genauere Messungen über den Dampfdruck von Germanium auszuführen. Der Flüchtigkeitsunterschied Germanium/Zinn erinnert an den zwischen Arsen und Antimon.

Eine Analyse von Germaniumphosphidpräparaten wäre auf Grund unserer endgültigen tensionsanalytischen Erfahrungen dadurch zu erreichen, daß man die Elemente bei Druck- und Temperaturbedingungen voneinander trennt, bei denen das Phosphid quantitativ dissoziiert, das Germanium aber noch nicht merklich verflüchtigt wird. Die besagten Bedingungen waren uns aber zunächst unbekannt, so daß umfangreiche Erfahrungen über die rein analytische Trennung

der beiden Elemente gesammelt wurden, die einen gewissen selbständigen Wert besitzen. Das bewährte Verfahren ist das folgende:

Die Probe, deren Germaniumgehalt 30 mg Ge nicht nennenswert übersteigen soll, wird in einem Korundiegel mit 2 g Soda und 1 g Natriumsperoxyd aufgeschlossen. Um das bei der nachfolgenden Fällung mit H_2S störende Superoxyd weitgehend zu zersetzen, wird die wäßrige Lösung des Aufschlusses einige Zeit im Sieden erhalten und dabei bis auf etwa 50 cm^3 eingeengt. Die Lösung wird unter Kühlung (um $GeCl_4$ -Verlust auszuschließen) mit Salzsäure schwach angesäuert; dabei bildet sich kurz vor dem Neutralpunkt vorübergehend ein Niederschlag tonerdehaltiger Substanz, die aus dem Tiegelmaterial stammt. Die schwachsäure Lösung wird mit einigen Tropfen Permanganatlösung versetzt, filtriert und abermals unter Kühlung mit so viel Salzsäure gemischt, daß sie in bezug auf HCl 3—4-n wird. Man fügt eine Spatelspitze Hydroxylaminchlorid hinzu, um unverbrauchtes Permanganat zu zerstören und in der Lösung einen Überschuß an Reduktionsmittel zu bilden, und nimmt die Fällung des Germaniumsulfides in einem Erlenmeyerkolben mit Schwefelwasserstoff vor. Am Einleitungsrohre fest haftendes GeS_2 kann man leicht mit einem Tropfen Ammoniak entfernen. Der Kolben bleibt verschlossen über Nacht stehen. Das abfiltrierte GeS_2 wird im Filteriegel mit 3 n-Salzsäure, die mit H_2S gesättigt ist, gewaschen und zum Schlusse sehr sorgfältig mit Alkohol, damit der Niederschlag HCl-frei wird. Man bringt das GeS_2 bei 360° im zerlegbaren Aluminiumblock¹⁾ unter CO_2 zu konstantem Gewicht, wie das bei Sb_2S_3 üblich ist. Das Filtrat der H_2S -Fällung wird zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand 3—4 mal mit Salpetersäure abgeraucht. Eine in der endgültigen salpetersauren Lösung etwa vorhandene Trübe (tonerdehaltige, durch das Abrauchen schwer löslich gewordene Substanz) wird abfiltriert und im Filtrate die Phosphorbestimmung nach Woy vorgenommen.

Ergebnisse derart ausgeführter Vollanalysen finden sich in der Tabelle 2, S. 242. Der Ausarbeitung der gegebenen Vorschrift liegen folgende Einzelerfahrungen zugrunde:

a) Germanium läßt sich als GeS_2 quantitativ zur Auswägung bringen, wenn die GeS_2 -Menge nicht zu groß (nicht $\gg 100\text{ mg}$), die Temperatur nicht zu hoch und die Abwesenheit von HCl im Niederschlage gewährleistet ist. Dies zeigt Tabelle 1. Sehr wünschenswert ist es, von vornherein bei der Ausfällung

¹⁾ Beschreibung bei H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen, S. 94. Leipzig bei S. Hirzel, 1937.

Tabelle 1
Bestimmung von Germanium in GeO_2 durch Auswägen als GeS_2

Nr.	Einwaage GeO_2 mg	GeO_2 gef. mg	Fehler in %	Erhitzt bei	Bemerkungen
1	123,0	125,6	+ 2,1	350°	zu hohe Einwaage
2	62,8	62,8	± 0	350°	—
3	62,8	62,0	- 1,3	410°	zu hoch erhitzt
4	48,6	48,2	- 0,8	360°	—
5	45,1	45,0	- 0,2	360°	—
6	36,1	36,1	± 0	360°	—
7	39,0	35,6	- 8,7	360°	unvollständ. Auswasch.: Verflüchtigung von GeCl_4

mit H_2S das Mitfallen von Schwefel weitgehend auszuschließen; dazu dienen die in der Vorschrift angegebenen Maßregeln zur Zersetzung des Peroxydüber- schusses und zum Herstellen einer reduzierenden Lösung. Im Halbmikromäßigstabe hatte für die Zwecke der Glasanalyse bereits E. STEUER in diesem Laboratorium die Bestimmung von Ge als GeS_2 ausgearbeitet¹⁾.

b) Eine Trennung von Ge und P durch Abdestillieren von GeCl_4 aus einer phosphorsäurehaltigen Lösung ist durchführbar, hätte aber im vorliegenden Zusammenhang keine Arbeitersparnis bedeutet, zumal ein Schmelzaufschluß der Probe ohnehin hätte vorangehen müssen.

c) Um zu entscheiden, ob eine Phosphorsäurebestimmung unter den Bedingungen der Fällung nach Woy bei Anwesenheit von Germanium möglich, somit also eine Analyse beider Bestandteile in getrennten Teilen der Aufschlußlösung durchführbar sei, wurden besondere Versuche in gemischten Lösungen angesetzt. Die Phosphormolybdatauswaagen wurden jedoch viel zu hoch (Fehler im P-Gehalte 10—20%); es fällt Germanium oxydisch mit, wofür schon das Aussehen des frischen und erhitzten Niederschlages sprach.

d) Wegen der Flüchtigkeit des GeCl_4 bestanden Bedenken, in salzsaurer Lösung zu arbeiten; man hätte das Arbeiten mit schwefelsaurer Lösung vorgezogen. Indessen wurde in 2 n- H_2SO_4 das Ausbringen an P um 30%, in 6 n- H_2SO_4 um 70% zu gering²⁾; zudem war es unmöglich, aus 2 n- H_2SO_4 GeS_2 quantitativ zu fällen. Die genannten Bedenken fallen weg, wenn man eine Erhitzung der salzsauren Lösung vermeidet.

II. Drucksynthese, präparativer Abbau, röntgenographische Beurteilung

Die Synthesen wurden in evakuierten, zugeschmolzenen Röhren aus Supremaxglas durchgeführt. Die nötigen Angaben finden sich in Tabelle 2A. Versuche mit regulinischem Germanium erbrachten trotz großen Phosphorüberschusses ($\text{Ge} : \text{P} = 1 : 4$) nur eine unvoll-

¹⁾ Dissertation E. STEUER, Hannover 1938.

²⁾ Vgl. dazu W. F. HILLEBRAND u. E. F. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis, S. 561. New York 1929.

Tabelle 2
Drucksynthesen von Germaniumphosphid-Präparaten

A. Bei Nr. 1 regulinisches Germanium; in allen anderen Fällen Germaniumpulver.
Erhitzung in Supremaxröhren; langsam abgekühlt

Nr.	Erhitzung		Einwaage Ge:P=1:n n	Analyse in %	GeP _n n	Verwendung
	Zeit Std.	Temp. t°				
1	80	650—700	4	85,4 Ge ¹⁾ 14,5 P }	0,40 ¹⁾	Röntgenbild (R)
3	88	650—700	3,6	58,1 Ge 41,6 P	1,68	Abbau; R
4	68 +90	650—700	3,6	65,0 Ge 35,0 P	1,26	Tensionsanalyse I; R
5	87 +80	650—700	3,3	66,0 Ge 33,9 P	1,20	Tensionsanalyse II; Dichte
6	90	650—700	3,55	59,9 Ge 39,8 P	1,56	Dichte
7	230	540—570	1,1	82,8 Ge 17,2 P	0,49	Dichte; R

B. Je etwa 200 mg Germaniumpulver. Erhitzung in Quarzröhren 2 Tage auf 670°, etwa 11 Tage auf 600°. Abgeschreckt. Verwendet für Röntgenaufnahmen

Nr.	8	9	10	11	12
Einwaage Ge:P=1:n; n: GeP _n ; n: ²⁾	0,49	0,41	0,35	0,33	0,22 0,08

kommene Aufphosphorung; der größte Teil des nicht in die Spitze des Syntheseröhrchens sublimierten Phosphors erwies sich schon nach der roten Farbe des Präparates als beigemischt und ließ sich weitgehend im Vakuum bei mäßig hoher Temperatur entfernen. Pulverförmiges Germanium reagierte viel glatter. Das höchste Präparat (Nr. 3) entsprach der Formel GeP_{1,68}. Bei Versuchen (Nr. 4 und 5), dieses mit einem zweiten Phosphorzusatz 80—90 Stunden hindurch weiter aufzuphosphoren, wurde das Gegenteil erreicht; man kam zu $n = 1,26$ bzw. 1,20. Danach konnte man schon vermuten, daß unter den obwaltenden Bedingungen ein Phosphid mit wesentlich mehr Phosphor als in GeP nicht besteht. Bei Temperaturen, unter denen,

¹⁾ Analyse nach der Beseitigung unverbundenen Phosphors im Hochvakuum bei 450—500°.

²⁾ Laut Phosphorbestimmung; das Germanium wurde in diesen Proben nicht besonders ermittelt.

wie sich später ergab, der Phosphordruck des Monophosphids etwas weniger als eine Atmosphäre ist, nämlich bei 540—570°, ließ sich im Versuch 7 der Tabelle 2A trotz der aufgewendeten langen Zeit (230 Stunden) aus einem stöchiometrischen Gemisch nur eine Synthese bis $n = 0,49$ erreichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war unter diesen Bedingungen offenbar nicht zu einer Vollsynthese ausreichend.

Auch die unter B in Tabelle 2 genannten Abschreckversuche, die in kleinem Maßstabe eine Anzahl von Röntgenpräparaten liefern sollten, zeigten, daß man bei der Synthese einen Überschuß an Phosphor gegenüber dem zu erreichenden Phosphorgehalt des Präparates anzuwenden hat.

Eine Anzahl anderer Präparate wurde durch Abbau unseres phosphorreichen Präparates Nr. 3 der Tabelle 2 hergestellt. Die Probe wurde in einem Schiffchen, das auf einem kleinen Quarzschlitten stand, bei laufender Quecksilberdampfstrahlpumpe die in Tabelle 3 angegebenen Zeiten hindurch auf die nebenstehenden Temperaturen erhitzt. Nach jeder Etappe wurde das Schiffchen über das

Tabelle 3

Abbau von $\text{GeP}_{1,68}$, Präparat Nr. 3 (Tabelle 2) im Vakuum.
Einwaage 0,8581 g. Begutachtung der Abbaustufen durch Wägung der Substanz

Nr.	Erhitzung		GeP_n n
	Zeit/Stunden	Temperatur t°	
3 A	—	—	1,68
3 B	5	420	1,01
3 C	2	450	0,93
3 D	2	500	0,73
3 E	2	550	0,0

im kälteren Teile des Rohres entstandene Phosphorkondensat hinweg gezogen und gewogen. Der Auswaage wurde eine Röntgenprobe entnommen. Eine Endanalyse des schließlich verbliebenen Rückstandes (vgl. in Abschnitt I, Verflüchtigung von Germanium Ziffer 1) ergab reines Germanium. Wie man in Tabelle 3 sieht, läßt sich das Germaniumphosphid schon bei 550° vollständig zersetzen.

Der röntgenographischen Prüfung mit Co_K -Strahlung (K. MEISEL) standen drei Präparatereihen zur Verfügung: Synthesepräparate bei langsamer Abkühlung gewonnen, abgeschreckte Synthesepräparate und Abbaupräparate, sowie ferner ein bei Drucksynthese Nr. 3 in der Spitze des Röhrchens erhaltenes Sublimat, schließlich reines Germanium und roter, aus Blei nach HITTORF-

STOCK umkristallisierter Phosphor¹⁾). Das Linienmuster des Phosphors zeigte sich auch in dem phosphorreichensten unserer Präparate, GeP_{1,68}, nicht, so daß dieses Bild und die entsprechenden nächstfolgenden einer Verbindung von Germanium und Phosphor zugeschrieben werden müssen, in der sich unter Umständen ein Phosphorüberschuß zu lösen vermag. Der Röntgenbefund war außerordentlich einfach: es trat nur ein einziges Linienmuster, das des Phosphids, neu auf;

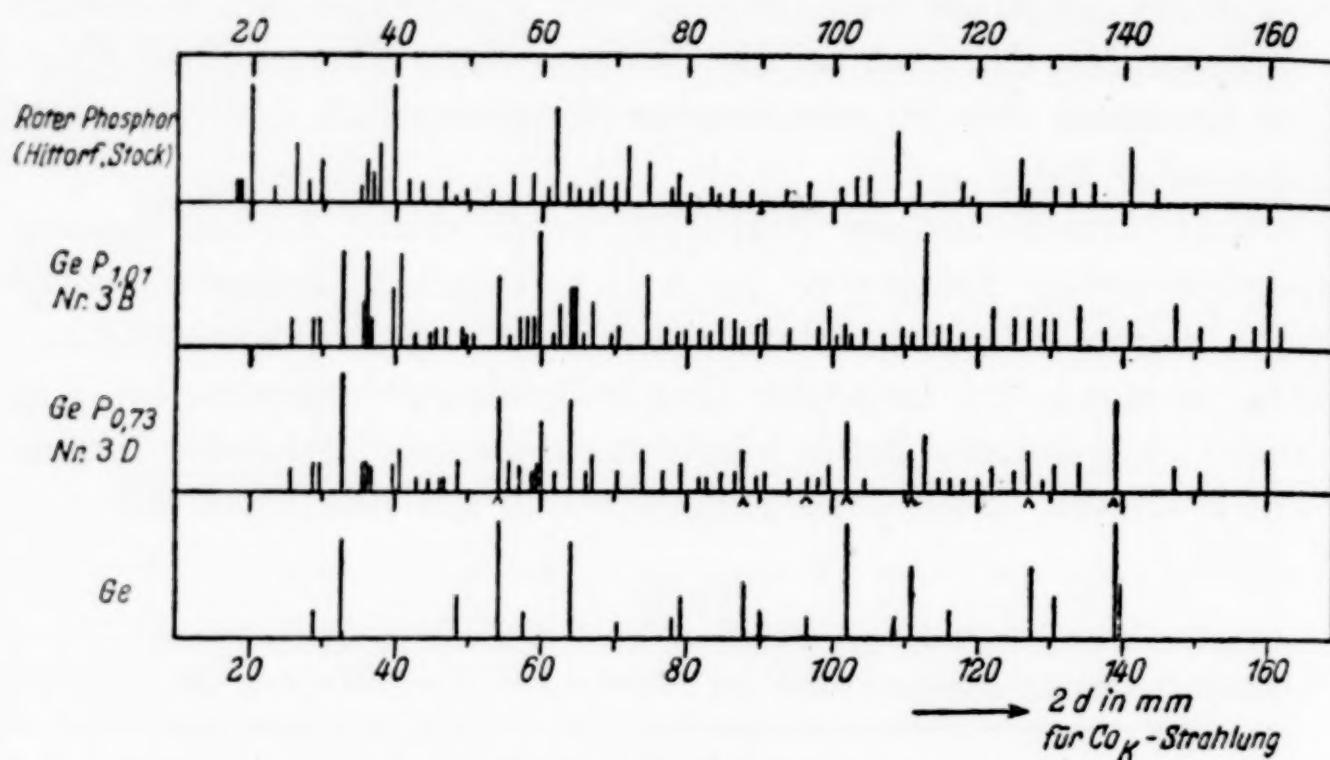


Abb. 1. Röntgenbilder von Germaniumphosphidpräparaten im Vergleich mit Bildern von Germanium und Phosphor

bei den phosphorärmeren Präparaten in Mischung mit den bekannten Linien des Germaniums. Die Zuordnung war die folgende:

Sublimat Nr. 3; Nr. 4, 3 A, B, C ($n = 1,68 - 0,93$)	} nur Phos- phidlinien	Nr. 3 D; Nr. 1; Nr. 9—11 ($n = 0,73 - 0,23$)	} Phosphid- u. Ge-Linien

Präparat Nr. 3 E gab nur Germaniumlinien, Präparat 12 ($n = 0,08$) ganz überwiegend Ge-Linien neben einzelnen Phosphidlinien. In Abb. 1 sind die Bilder von rotem Phosphor, von den Phosphidpräparaten mit $n = 1,01$ (Nr. 3 B) und $n = 0,73$ (Nr. 3 D) und von reinem Germanium wiedergegeben. Es handelt sich somit um ein Zweiphasensystem von Germanium und einem einzigen Germaniumphosphid. Als Formel dieses Phosphids war GeP zu vermuten. Sichere Auskunft darüber gab die Tensionsanalyse.

¹⁾ Vgl. die hier vorangehende Abhandlung von M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ zur Frage des Bestehens eines höheren Eisenphosphids.

III. Tensionsanalyse des Systems Ge/P; Molvolumina

Zur tensionsanalytischen Untersuchung diente das hier übliche Gerät mit der von M. HEIMBRECHT eingeführten Anordnung zur Verdichtung der Phosphoranteile¹⁾. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4 und Abb. 2.

Tabelle 4

Tensionsanalyse des Systems Ge/P.

 p mm; t^0 ; n = Atome P; z = Einstellzeit in Stunden

A. Gebiet mit $n > 1$; Präparat Nr. 4, $n = 1,26$; Einwaage rund 1,5 g					
t^0	416	416	416	458	458
p_u	298	269	232	467	1
n	1,23	1,17	1,11	1,03	1,02
z	108	113	117	38	21

B. Gebiet mit $n \leq 1$; $t = 540^0$; Versuchsreihe I Fortsetzung von A; Versuchsreihe II mit rund 1,2 g Präparat Nr. 5, $n = 1,20$				
Versuchsreihe	p	n	z	Q_0 (NERNST)
I	241 u	1,00	21	35,8
I	235 u	0,98	30	35,8
I	245 u	0,80	18	35,7
I	252 u	0,41	30	35,7
I	253 o	—	27	35,7
II	250 u, o	0,35	88	35,7
II	252 u, o	0,29	80	35,7
II	245 u, o	0,26	64	35,7
II	240 u, o	0,19	32	35,8
I	197 u	0,13	28	36,0
I	210 o	—	46	
I	194 u	0,10	54	—
I	190 u	0,07	45	—
II	144 u, o	0,05	54	—
I, II	0	0,0	—	—
II	217	0,59	96	35,9
II	230	0,44	38	35,8
I	201 u	0,32	60	36,0
I	201 u	0,19	25	36,0

Hiernach steht die Formel des Germaniumphosphids außer Zweifel; es handelt sich um das Germaniummonophosphid; der über $n = 1$ vorhandene Phosphor wird auf den 416- und 458°-Isothermen mit hohen Drucken abgegeben (Tabelle 4A; Abb. 2). Dabei erfolgte die Druckeinstellung recht langsam; es war also zu schließen, daß in dem von uns untersuchten Bereich bis $n = 1,23$ der Phosphorüberschuß in dem Monophosphid gelöst ist.

¹⁾ W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 352.

Laut Röntgenanalyse bildet das Phosphid mit dem Germanium ein Zweiphasengebiet. Dem entspricht der tensionsanalytische Befund (Tabelle 4B, Abb. 2). Irgend sichere Anzeichen für das Auftreten einer sonstigen Phase fehlen durchaus, aber es machte sich eine gewisse Streuung der Druckwerte bemerkbar, weswegen die Versuchsreihe I durch eine zweite ergänzt wurde. In Tabelle 4B finden sich zunächst sämtliche Werte, die sich zu einer glatten Kurve vereinigen lassen, wie sie in der Abb. 2 gezeichnet ist. Der Druck liegt für 540° im Mittel bei 246 mm bis herunter zur Konzentration $n = 0,19$, der Druckabfall bis herunter zu $n = 0$ folgt. Diese Druckwerte sind entweder von beiden Seiten der Druckeinstellung erreicht bzw. sie blieben bei hinreichender Zeit konstant. Aber zweierlei ist zu bemerken: Erstens fanden sich in beiden Versuchsreihen auch Druckeinstellungen merklich tieferer Lage; sie sind in Tabelle 4B unter dem Trennungsstriche angeführt; und zweitens läßt die Betrachtung der eben erwähnten glatten Kurve nicht erkennen, daß es sich hier nicht um eine Horizontale, sondern um eine Kurve mit einem ganz flachen Maximum handelt. Beide Erscheinungen sind sicherlich

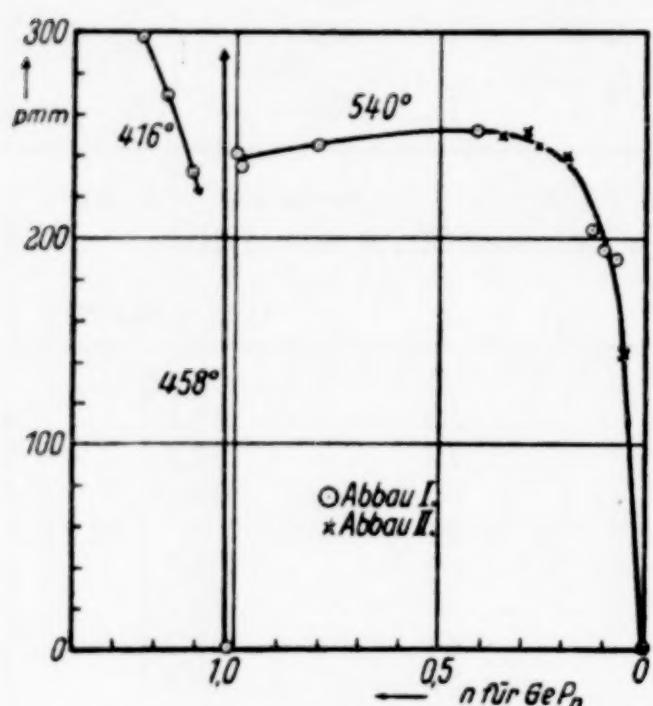


Abb. 2. Tensionsanalyt. Zustandsbild zum System Germanium/Phosphor

untergeordneter Natur und völlig ohne Belang für die thermochemische Auswertung innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die wir bei unseren Untersuchungen im allgemeinen anstreben können; dies zeigt ein Blick auf die Werte der letzten Spalte der Tabelle 4B, wo die Q_0 -Werte nach NERNST zu finden sind; die größte Abweichung unter den vier letzten Werten gegenüber dem zuständigen Mittelwert 35,7 kcal beträgt 0,3 kcal. Immerhin verlangt die genannte, sicherlich nicht zufällige Erscheinung eine Deutung: Die Tensionsanalyse des Ideal-falles setzt das Vorliegen zweier gesonderter fester Phasen mit freien, individuellen Oberflächen voraus. Nun waren uns schon vor längerer Zeit¹⁾ und gelegentlich später wieder Erscheinungen aufgefallen, die sich verstehen ließen, wenn man annahm, daß bei beginnendem Verarmen der ersten Phase an flüchtiger Komponente die zweite sich

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 124 (1922), 232—234, System $\text{PbCl}_2/\text{NH}_3$.

nicht absondert und den unzersetzten Teil der ersten Phase nicht freigibt, sondern die erste Phase überzieht. Dann kommen im ersten Teile des Abbaus die Drucke der sich zersetzenen ersten Phase nicht mehr frei zur Geltung; die beobachteten Drucke werden zu klein, bis sich im Verlaufe des Abbaus eine wirkliche Phasentrennung vollzieht und die erste Phase mit freier Oberfläche die ihr charakteristische Druckeinstellung veranlaßt. Solche Effekte bei beginnendem Abbau sind manchmal sehr grob, wie die an der zitierten Stelle beobachteten¹⁾. Hier beim Germaniumphosphid liegen nur Andeutungen vor. Recht kennzeichnend war für die vorgetragene Erklärungsmöglichkeit ein mikroskopischer Befund bei einem Präparat $\text{GeP}_{0,49}$, das dem mittleren Teile des Abaugebietes entsprach. Ein solches Präparat ließ deutlich zwei verschiedene Anteile erkennen: oktaedrische Kriställchen, die ein reines Röntgenbild des Germaniums gaben, und ein pulvriger, zum Teil aus Nadelchen bestehender Anteil mit dem Röntgenbild von GeP und Ge. Hier lag also eine sichtliche Phasentrennung vor; bei Präparaten mit Vorwalten des einen oder anderen Partners trat eine solche weniger in Erscheinung; bei diesen wäre also an einen druckverkleinernden Effekt einer Oberflächenumhüllung zu denken.

Die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdruckes im mittleren Konzentrationsbereiche $n = 0,63—0,40$ zuzüglich des Mittelwertes aus der Isotherme ist in Tabelle 5 gegeben, die zugleich nochmals Beispiele der Umkehrbarkeit des Vorganges bringt. Der

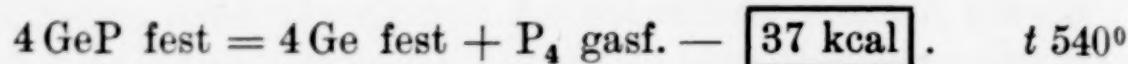
Tabelle 5
Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdruckes von GeP

Zusammensetzung des Bodenkörpers n	t°	p_u	p_o	\bar{p} ($2 p_u$; $1 p_o$)
0,63	500	62	69	64
0,42	524	154	159	156
a. d. Isotherme	540	—	—	246
0,40	559	395	392	394

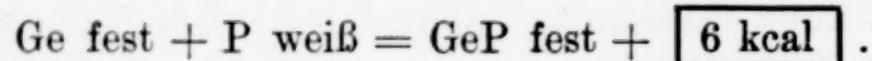
Einstellung „von unten“ ist bei der Mittelbildung das doppelte Gewicht beigelegt. Aus den Werten der Tabelle folgt nach VAN'T HOFF

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 124 (1922), 232—234, System $\text{PbCl}_2/\text{NH}_3$.

für die hier allein in Betracht kommende Molekülart des gasförmigen Phosphors P_4 :



Diesen Wert unterschreitet der abgerundete Wert nach NERNST **36 kcal** nur wenig. Für die kondensierte Reaktion ergibt sich:



Diese Bildungswärme gleicht den bei Edelmetallphosphiden beobachteten: Atomare Bildungswärme von weißem Phosphor an Gold etwa 7 kcal, an Silber etwa 5 kcal.

Auch die Raumbeanspruchung des Phosphors in Germaniumphosphidpräparaten gleicht der in Edelmetallphosphiden. Man fand die in Tabelle 6 angegebenen Dichten, Molvolumina und Inkremente.

Tabelle 6
Molvolumina von Germaniumphosphid-Präparaten

Nr. (vgl. Tabelle 2)	n	$d_{25/4}$	Molvol.	P-Inkrement ber. mit $\text{Ge}=13,6$
6	1,56	3,65	33,1	12,5
5	1,20	3,92	28,0	12,0
7	0,49	4,44	19,8	12,7

Die Raumbeanspruchung des Phosphors liegt somit der des roten Phosphors 13,2 näher als dem Normalphosphorinkrement für halbmetallische Verbindungen 10. Für $\text{AuP}_{1,5}$ und AgP_2 fand HARALDSEN 13,1, für CuP_2 11,4.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 91.¹⁾

Zirkoniumsulfide

Von ERICH FERDINAND STROTZER und WILHELM BILTZ
mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 5 Abbildungen im Text

Zirkonium bildet mit Schwefel eine Reihe von Phasen, die wir wie folgt bezeichnen wollen: Trisulfid, Disulfid, Sesquisulfid, 0,75-Typ, Subsulfid. Bei den drei zuerst genannten sind Homogenitätsbereiche beobachtet worden. Die nächstfolgende Phase trat bei $n = 0,75$ rein auf, bei $n = 0,9$ und $0,5$ aber nur in Mischungen; für das Subsulfid kommt eine Formulierung mit $n < 0,33$ und $> 0,20$ in Betracht. Diese Verhältnisse scheinen nicht singulär; zum Titan gehört z. B. eine ganz ähnliche Sulfidreihe. Was bei den Zirkonsulfiden in hohem Maße zum Ausdrucke kommt und ihnen eine Sonderstellung gibt, ist der verschiedene Verbindungscharakter, wie er sich am auffälligsten und schlichtesten in der Farbe kundgibt. Die Trisulfidpräparate weisen alle Abwandlungen eines leuchtenden Orangerot auf; die Disulfidpräparate sind braunviolett, „zimmetbraun“ sagte BERZELIUS; die niederen Sulfide zeigen verschiedene Tönungen eines Schwarz, wie es metallischen Phasen zukommt.

BERZELIUS synthetisierte Zirkoniumsulfid aus den Elementen und erhielt einen „pulverförmigen Körper von dunkelzimmetbrauner Farbe, welcher nicht die Elektrizität leitet und unter dem Polierstahle weder Glanz noch Zusammenhang annimmt“²⁾. Weitere Angaben aus der älteren Literatur finden sich im GMELIN'schen Handbuch³⁾. Doch war kein einziges der älteren Präparate analysenrein; insbesondere sei vermerkt, daß im Gegensatz zu unseren Erfahrungen, PAYKULL aus ZrCl_4 und H_2S kein reines Sulfid erhalten hat. Die erste

¹⁾ Beitrag 90: M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ, Germaniumphosphid, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939).

²⁾ J. J. BERZELIUS, Lehrbuch. 5. Aufl., II (1844), 189.

³⁾ GMELIN'sches Handbuch, 7. Aufl. VI, 1, S. 24 und 710.

entscheidende moderne Feststellung über Zirkoniumsulfide war die Darstellung eines Sulfides in der Glühdrahtversuchsanordnung durch A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER¹⁾) und dessen röntgenographische Analyse durch VAN ARKEL²⁾), wonach ein ZrS_2 vom Kadmium-Jodidtyp vorlag. Eine ausführliche, allerdings nur präparativ-analytische Untersuchung hat PICON den Zirkoniumsulfiden mit Schwefelgehalten von ZrS_2 abwärts gewidmet³⁾; er reduzierte ZrO_2 mit S/H_2 im Kohlerohrofen bei sehr hoher Temperatur und beschreibt die Präparate ZrS_2 , $ZrS_{1,67}$, $ZrS_{1,5}$ und ein sehr schwach karbidhaltiges $ZrS_{1,33}$. Aber ein Nachweis, daß diese Präparate Verbindungen oder Phasen mit bestimmten Grenzen entsprechen, wird nicht geführt. Die Sachlage ist hier ganz so, wie bei den analogen Untersuchungen PICON's über die Titansulfide⁴⁾.

Herr DE BOER hatte die Freundlichkeit, uns für unsere Arbeit reinsten Zirkoniumdraht zur Verfügung zu stellen, wie er bereits für unsere Untersuchung über das System Zr/P gedient hatte⁵⁾). Das Metall wurde entweder in feinen Schnitzeln verwendet oder es wurde gefeilt. Die Feilspäne wurden magnetisch von den Spuren Eisens gesäubert, die von der Bearbeitung stammten, mit verdünnter Säure, Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man trennte das Feilicht durch Sieben in Anteile verschiedener Korngröße. Zur Synthese der niedersten Sulfide diente das feinste Pulver. Für die Darstellung von Zirkoniumdisulfid und -trisulfid braucht man elementares Zirkonium nicht; wie im nachfolgenden beschrieben, kommt man auf dem Wege über das Tetrachlorid ebenfalls zu reinen Präparaten. Indessen gingen wir zunächst auch für die höchsten Sulfide vom Metall aus. Die Dichte des gefeilten Zirkoniums $d_{25/40}$ betrug $6,501 \pm 0,012$ in Übereinstimmung mit unserem früheren Wert 6,500.

I. Die höheren Zirkoniumsulfide; Darstellung und Tensionsanalyse

§ 1. Darstellung von Zirkondisulfid- und Zirkontrisulfidpräparaten aus den Elementen bzw. aus synthetisch erhaltenen Sulfiden. Die erste Versuchsreihe wurde in einem ver-

¹⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 348.

²⁾ A. E. VAN ARKEL, Physica **4** (1924), 286.

³⁾ PICON, Bull. Soc. chim. [4] **53** (1933), 1269.

⁴⁾ Vgl. unsere Bemerkungen bei W. BILTZ, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 97.

⁵⁾ E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 216.

schieden temperierten Horizontalrohr „nach FARADAY“¹⁾ ausgeführt (Tabelle 1 A). Die Metallschnitzel befanden sich in einem Schiffchen oder in einem K-Masserohrtiegel. Die Reaktion erfolgte ganz glatt schon bei mäßigen Schwefeldrucken und einer 700° nicht übersteigenden Temperatur des Metalls und führte je nach dem Schwefelüberschuß zum „Disulfid“ oder zum „Trisulfid“. Zur Synthese in gleichmäßig temperierte Quarzrohren (Tabelle 1 B; „Drucksynthesen“) brachte man das Probegut nicht in den Quarz selbst, sondern ebenfalls in einen K-Massetiegel, um eine Reaktion zwischen Zirkonium und Quarzwand zu verhüten. Man konnte auch so vorgehen, daß man das Metall in Schwefel einbettete, so daß eine Berührung zwischen Wand und Metall unterblieb. Beim Aufschneiden der Quarzröhren ist es nicht immer zu vermeiden, daß Quarzsplitter in die Substanz fallen. Es wurde deshalb, wie bereits früher, jetzt fast ausnahmslos eine Trennung beider durch Abzentrifugieren mit Bromoform vorgenommen; nur wenn die Probe in Form einheitlicher, erstarrter fester Massen vorlag, konnte man darauf verzichten und die Stücke durch Abpinseln vom Quarzstaub reinigen. Zur Analyse verbrannte man die Sulfidprobe im Luftstrom und führte die Abröstung bei Gebläsetemperatur im Sauerstoffstrom zu Ende. Das ZrO_2 war schwefelfrei.

Wenn man von dem Versuche Nr. 2 absieht, in dem zur Erzielung eines schwefelreichen Präparates mit einem großen Schwefelüberschuß gearbeitet war, lag die Zusammensetzung der Trisulfidendpräparate zwischen $n = 3,52$ und $2,78$. In einer aus Tabelle 1 ersichtlichen Weise hängt diese Variation der Schwefelgehalte teils von den bei der Synthese angewendeten Mengenverhältnissen ab (Nr. 10 mit $Zr : S = 1 : 3$ führte nur bis $n = 2,86$), teils von der Nachbehandlung, ob nämlich nicht gebundener Schwefel lediglich durch Extrahieren mit CS_2 entfernt war (Nr. 1 und Nr. 5; $n = 3,0$ und $3,52$) oder durch Erhitzen (400° in den Versuchen Nr. 12, 14, 15; $n = 2,87$ — $2,85$) oder auch wohl von der besonderen Vorgeschichte (Nr. 17, unvollkommenes Aufschwefeln von Disulfid). Weitere Angaben über den Zusammensetzungsbereich des Trisulfids finden sich in § 3 dieses Abschnittes unter „Tensionsanalyse“.

Eine Synthese (Versuch Nr. 9) führte bei 680° vom Disulfid, $n = 1,96$, zum Trisulfid, $n = 2,95$. Erhitzte man dieses Trisulfid im Faradayrohr bei kaltgehaltener Schwefelseite auf 1000° (Versuch

¹⁾ Vgl. z. B. E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 216; W. BILTZ, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1938 X.

Tabelle 1
Zur Darstellung von Zirkondisulfid- und Zirkontrisulfid-Präparaten
A. „Nach FARADAY“

Journ. Nr.	Einwaage	Zr:S g-Atome	Versuchstemperatur Zr-Seite	Versuchstemperatur S-Seite	Zeit Std.	ZrS _n <i>n</i>	$\Sigma\%$	Aussehen	Verwendung
23	0,5 g Zr	1:4	~660	~320	48	1,96	—	braun, orangestich. ¹⁾	Versuch Nr. 9
9	Präp. Nr. 23	1:6	680	300	48	2,95	—	orangerot	„ „ Nr. 9a
9a	„ Nr. 9	ohne S-Zusatz	1000	kalt	24	1,96	—	lilabrown	„ „ Nr. 17
17	„ Nr. 9a	1:6	680	320	48	—	—	—	—
12	3 g Zr	1:6	300	kalt	8	2,78	100,47	orangerot	R
			680	~470	84 ²⁾	—	—	—	—
14	1,4 g Zr	1:6	400	kalt	36	2,87	—	orangerot	Beständigkeitstests, Abbau-Vorversuche
			675	510	52	2,856	100,08	„	Abbau
			400	36					

B. Drucksynthesen im Quarzrohr

Journ. Nr.	Einwaage	Zr:S g-Atome	Temp. t°	Zeit Std.	Nachbehandlung	ZrS _n <i>n</i>	$\Sigma\%$	Aussehen	Verwendung
15	Präp. Nr. 12 + S	1:6	690	72	b. 400° S-Übersch. ent- fernt. Waschen mit CS ₂ bei 280° S-Überschüß z. T. entfernt	2,85	99,66	orangerot	Abbau I
7	1,35 g Zr ³⁾	1:6	700	60	in 56 Std. abgekühlt mit CS ₂ extrahiert	3,178	99,90	„	Abbau IV; R
10	1 g Feilspäne	1:3	770	200	in 18 Std. abgekühlt extrahiert mit CS ₂ bis	2,912	100,09	„	Dichte
5	2 g „	1:4	bis 500 600—700	8 86	extrahiert mit CS ₂ bis	2,86	—	„ „	Abbau V; Dichte
1	Präp. Nr. 5	1:20	wie bei Nr. 5		in 32 Std. abgekühlt	3,991	100,08	schön rot	Dichte; R
2	“ Nr. 1 (n = 3,0)	1:9,9	bis 700 bei 700 bei 500	6 5 12	extrahiert mit CS ₂ bis	3,52	—	orangerot	—
					in 32 Std. abgekühlt	3,0	—	—	—
						—	—	rote Masse	Abbau VI
						9,903	99,72		

¹⁾ Gequollen; Form der Metallschnitzel.
²⁾ Nach 48 Stunden Versuch unterbrochen und Präparat vertrieben.
Zurücksetzen in K-Mischung-Tiegel zur Reaktion gebracht, dann im Quarzrohr unmittelbar erhitzt, wie in der Tabelle angegeben.

Nr. 9a), so wurde der Trisulfidschwefel wieder abgespalten und das ursprünglich orangerote Präparat wurde lilabraun. Ein Sonderversuch mit dem Präparat Nr. 12 führte bei etwa 900° im Hochvakuum zu $ZrS_{1,78}$, das schwarzbraun bis violettschwarz aussah. Hierdurch ist die Umkehrbarkeit der Schwefeladdition gezeigt; sie verläuft bei bequemen Drucken und Temperaturen und ist gekennzeichnet durch den Farbumschlag: orange \rightleftharpoons violettschwarz.

§ 2. Darstellung von Zirkondisulfid- und Zirkontrisulfidpräparaten über Zirkontetrachlorid. Bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit läßt sich Zirkontetrachlorid glatt in Zirkondisulfid überführen. Die Herstellung und Sulfurierung des Tetrachlorids wird in demselben Geräte vorgenommen.

Der aus Supremaxglas verblasene Hauptteil des Gerätes bestand aus einem Horizontalrohr zur Aufnahme eines Schiffchens mit etwa 8—15 g Zirkonoxyd, einem erweiterten Teil („Ente“) und einem Sammel- und Sulfurierungsrohr, an das sich durch einen Schliff eine Vakuumpufferflasche und eine gegen Eindringen von Feuchtigkeit gesicherte Leitung zum Abzuge anschloß. Das Gerät wurde zunächst getrocknet und durch ein an das Horizontalrohr angesetztes Schliffstück mit trockenem Chlor gefüllt, das einem Vorrat verflüssigten Bombenchlors entnommen, getrocknet und dann mit Tetrachlorkohlenstoff beladen wurde. Die Reaktion begann bei 300—350° und wurde bei etwa 780° zu Ende geführt, wobei die CCl_4 -Konzentration des Chlorstromes durch Erhitzen des Tetrachlorkohlenstoffs auf 70—75° gesteigert wurde. Das Zirkoniumtetrachlorid sammelte sich zunächst stromabwärts unmittelbar neben dem Schiffchen; es wurde von dort über die „Ente“ in das Sammelrohr sublimiert, wobei ein geringer Anteil, in einigen unserer Zirkonpräparate vorhandenen Eisens als $FeCl_3$, das ein wenig leichter als $ZrCl_4$ verflüchtigt wird, entfernt wurde. Zur Sulfurierung wurde zunächst durch Abfächeln und Evakuieren Chlor und Tetrachlorkohlenstoff entfernt und dann ein Strom getrockneten, einem verflüssigten Vorrat entnommenen Schwefelwasserstoffs eingeleitet. Man erwärmte das Sammelrohr mit dem Zirkontetrachlorid, dabei so hoch, wie es ein Bunsenbrenner erlaubt, und wendete zum Schlusse die Gebläseflamme an; es ist dies zur Vervollständigung der Umsetzung wesentlich; ein wenig $ZrCl_4$ und Sulfidstaub gehen dabei in die Vorlage verloren. Zur endgültigen Befreiung des Präparates von den letzten Chlorresten entnahm man es dem Sammelrohr und sulfurierte es in dem Schiffchen der benutzten Versuchsanordnung bei 750° noch einmal.

Qualitative Proben auf Chlor waren negativ; die Präparate sind, wie Tabelle 2 zeigt, 100%ig und von einem Schwefelgehalte wenig unterhalb ZrS_2 .

Durch Aufschwefeln dieses violettschwarzen Disulfidpräparates kommt man ohne weiteres zu orangefarbenen Präparaten beliebig hohen Schwefelgehaltes (vgl. Tabelle 2). Die Synthese von Metall und Schwefel hatte den Weg und die Eigenschaften der höheren Zirkon-

sulfide gezeigt. Man wird sich aber nunmehr für die Darstellung selbstverständlich des wohlfeileren Verfahrens über das Tetrachlorid bedienen.

Tabelle 2
Zirkondisulfid aus ZrO_2 über ZrCl_4

Journ. Nr.	Zr %	S %	Σ %	n	Verwendung
24	59,22	40,53	99,75	1,935	Versuch Nr. 3
	59,61	40,28	99,89		
25	59,68	40,36	100,04	1,924	Nr. 4; Dichte; R

Zirkontrisulfid aus obigem Disulfid (Drucksynthesen)

Journ. Nr.	Ein-waage	Zr:S	Temperatur in °	Zeit Std.	Farbe	n
4	0,5 g $\text{ZrS}_{1,924}$	1 : 5,77	bis 400 bei 400 500 500; 700 abgekühlt	6 9 3 58; 9 24	— braun beginn. Rotwerden rein rot „ „	— — — — 5,75
3	10 g $\text{ZrS}_{1,935}$	1 : 6	bis 500 bei 500 bzw. 700 abgekühlt	12 48 18	— — gleichmäßig rein rot; extrahiert mit CS_2	2,76 ¹⁾

§ 3. Tensionsanalyse. Die nötigen Daten finden sich in Tabelle 3 und Abb. 1.

Tabelle 3
Tensionsanalyse zum System Schwefel/Zirkontrisulfid/Zirkondisulfid
 p mm; n Atome S

Abbau Nr. IV. 2,5020 g Präp. Nr. 7, $n = 3,178$									
386°					698°				
n	2,91	28,5	2,82	2,82	2,81	2,81	2,78	2,77	2,77
p_o	146	69	6,5	0	159 u	143 o	20 u	0	0
847°									
n	2,76	2,68	2,60	2,56	2,48	2,42	2,37	2,33	2,30
p_u	222	192	189 o; 182 u	186	183	181	179	177	174
n	2,24	2,18	2,15	2,07	1,95	1,90	1,85	1,834	1,829
p_u	164	162	158	146	126	109	58	37	0
1014°									
n	1,824	Analysen Σ % 99,96							
p	etwa 0								

¹⁾ Analysen Σ % 99,4.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Abbau Nr. V. 1,2360 g Präp. Nr. 10, $n = 2,912 + 0,2065 \text{ g S}$										
447°										
n	3,78	3,64	3,51	3,37	3,21	3,055	2,97	2,91	2,86	2,78
p	134 μ	132 μ	130 μ	127 μ	120 o	89 o	81 o	67 o	38 o	7,5 μ
848°										
n	2,76	2,67	2,60	2,53	2,455	1,993; Analysen $\Sigma \%$	100,19			
p_u	217	192	188	185	180	0				
Abbau Nr. VI. 3,3309 g Präp. Nr. 2, $n = 9,903 + 2,6459 \text{ g S}$										
369°										
n	19,65	19,09	18,25	17,32	16,45	15,06	12,92	11,85	10,76	8,66
p_u	222	220	220	220	218	218	217	219	218	219
n	6,51	5,73	4,84	4,09	3,35	3,26	3,15	3,02	2,90	2,84
p_u	218	219	218	216	211	208	196	121	54	12
697°										
n	2,82	2,804; Analysen $\Sigma \%$	99,98							
p	46	0								

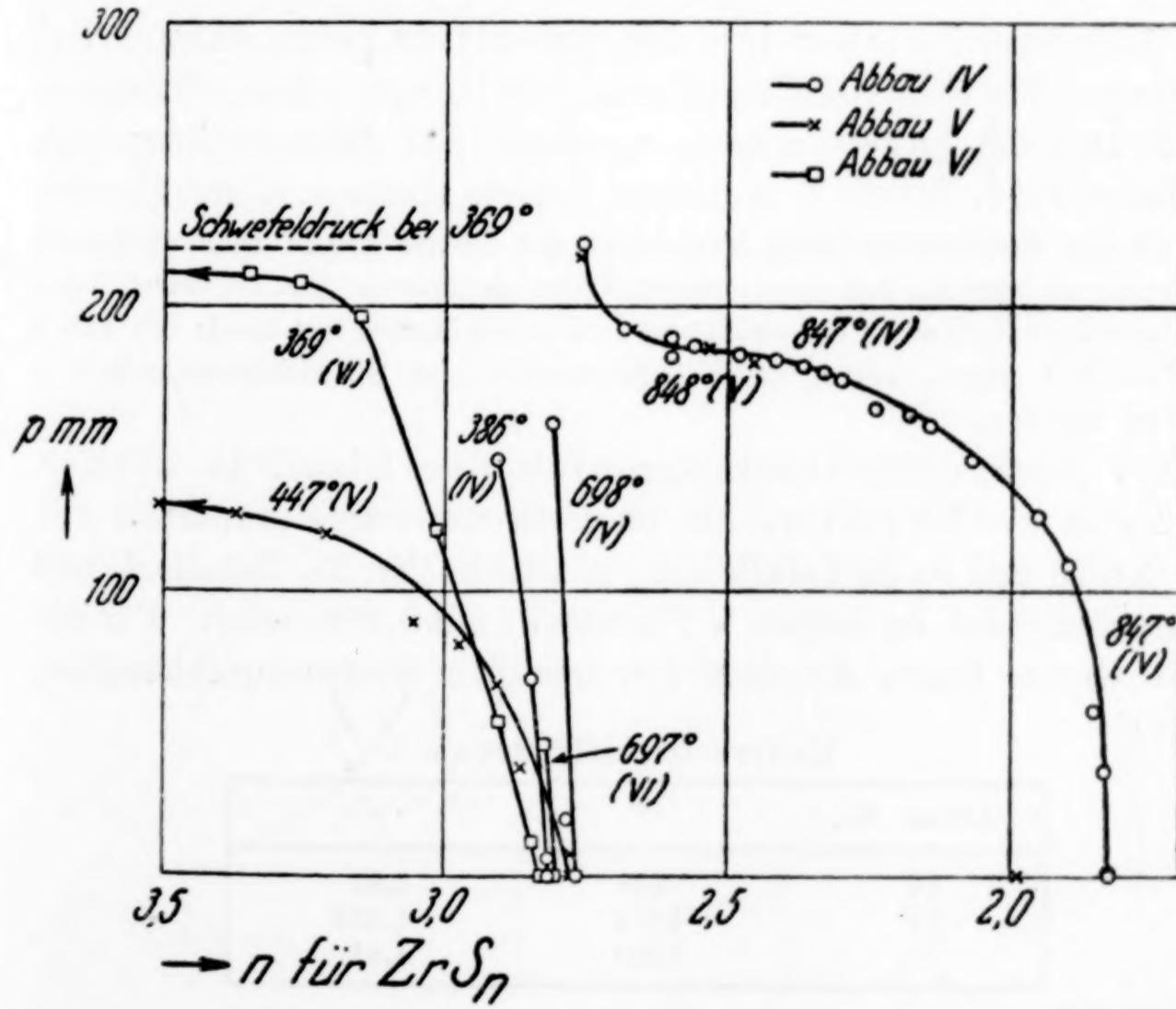


Abb. 1. Tensionsanalyse zum System Schwefel/Zirkontrisulfid/Zirkondisulfid

Die Einstellzeiten betrugen einige Stunden bis knapp einen Tag, waren also nicht ungewöhnlich lang. Das Trisulfid/Disulfidgebiet bildet kein ideales Zweiphasensystem. Was den Zusammensetzungsbereich der Trisulfidphase betrifft, so hatte die präparative Erfahrung Werte zwischen $n = 3,5$ und 2,8 ergeben. Isotherme V zeigte bei 369° einen Beginn deutlichen Druckabfalls bei $n \sim 3,2$; darüber wird bei 3,5—4,0 der Druck freien Schwefels nahezu erreicht. Es folgt das Gebiet der typischen „Lösungsisothermen“ bei 386 — 698° , deren Fußpunkte zwischen $n = 2,83$ und 2,77 liegen. Dafür, daß diese Zusammensetzungen keiner stöchiometrischen Grenze, sondern der Grenze eines homogenen Mischkristallgebietes entsprechen, dient als Beleg eine wenn auch geringe, so doch unzweifelhaft vorhandene Temperaturabhängigkeit:

Untere Trisulfidgrenze

Abbau Nr.	t°	n
VI	369	2,83
IV	386	3,82
V	447	2,78
IV u. VI	697	2,77—2,80

Der Homogenitätsbereich des Trisulfids kann danach bei unseren Versuchsbedingungen zwischen den Grenzen $\sim 3,2$ und 2,8 angenommen werden. Die Röntgenbilder (vgl. Abschnitt II, § 3, Tabelle 5) in diesem Gebiete stimmen damit überein.

Als eine Sondererscheinung hinsichtlich der Grenze Trisulfidphase/Schwefel muß vermerkt werden, daß eines unserer Trisulfidpräparate (Nr. 10, durch Tempern makrokristallin) einen Schwefelüberschuß ungewöhnlich fest band; wie Abb. 2 und Tabelle 3 zeigen, betrug beim Überschreiten des Schwefelsiedepunktes p nur etwa 140 mm.

Als Zusammensetzungsgrenzen des Disulfids können $n = 2$ und $n = 1,8$ gelten. Die obere Grenze wurde präparativ mit 1,96 (Nr. 23 und 9a in Tabelle 1 A), mit 1,935 (Nr. 24, Tabelle 2) und tensionsanalytisch im Abbaubereich V (Tabelle 3) mit 1,993 belegt. Für die untere Grenze folgen die auch hier merklich temperaturabhängigen Werte:

Untere Disulfidgrenze

Abbau Nr.	t°	n
IV	848	1,83
IV	1014	1,824
I ¹⁾	1000	1,81

¹⁾ „Suchkurve“; Schlußpräparat 4 Stunden bei 1000° erhitzt.

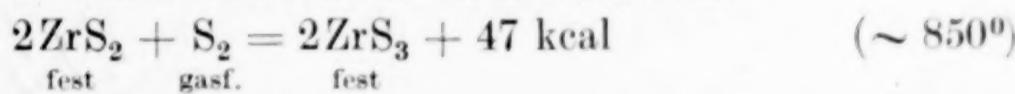
Die Differenz der Schwefelgehalte der unteren Grenze der Trisulfidphase und der unteren Grenze der Disulfidphase beträgt ein Atom Schwefel: 2,8—1,8.

Die Druckkurve zwischen Trisulfid und Disulfid ist in Abbau IV abgesucht und durch Abbau V im oberen Teil bestätigt. Zur Begutachtung des Energieunterschiedes von Trisulfid und Disulfid bestimmte man ungeachtet des Umstandes, daß ein Zweiphasengebiet über den gesamten Konzentrationsbereich nicht vorliegt, zunächst einmal bei einer mittleren Konzentration, $n = 2,60$, die Temperaturabhängigkeit des Druckes (Tabelle 4).

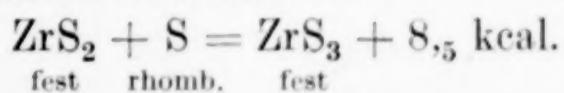
Tabelle 4
Temperaturabhängigkeit der Schwefeldrucke bei $n = 2,60$

t°	$\Sigma p = p_2$	
783	52	
814	98	$Q_{46,9}$ kcal (VAN'T HOFF)
847	187	$Q_{45,8}$ kcal (NERNST)
874	311	

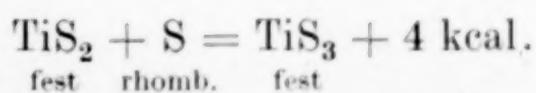
Die Schwefelmolekülart, die in diesem Druck/Temperaturgebiete völlig überwiegt, ist S_2 ; eine Aufteilung der beobachteten Gesamtdrucke ist somit unnötig. Oberhalb von $n = 2,7$ sind die Zersetzungsdruke wesentlich höher, unterhalb von 2,3 wesentlich kleiner als in der Tabelle 4. Zur Beurteilung, ob man sich mit dem thermochemischen Wert für $n = 2,60$ weit von der Wirklichkeit entfernt, mittelte man graphisch zwischen den Grenzen $n = 3$ und 2 genau so, wie wir dies früher bei den Uranoxyden getan haben¹⁾. Es wurde $\log p$ in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen und der Inhalt des von der Abszissenachse zwischen 3 und 2, den Grenzordinaten und der $\log p$ -Kurve bestimmten Flächenstückes ermittelt. Die Höhe des flächengleichen Rechtecks über dem Abszissenstück gibt $\log p$; der entsprechende Q_0 -Wert ist nach NERNST 45,₂, d. h. nahe dem für $n = 2,60$ gültigen 45,₈. Unter Zugrundelegung des VAN'T HOFF'schen Wertes können wir also schreiben:



bzw. für die kondensierte Reaktion:



Für Titan gilt:



¹⁾ W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927), 284.

Diese Teilbildungswärme ist also nur halb so groß, wie die beim Zirkon. Man hat¹⁾ derartige Wärmebeträge dargestellt als Differenzen der positiv zu wertenden, bei der Anlagerung gewonnenen Reaktionswärmen und der bei der Weitung der ursprünglichen Gitter aufzuwendenden „Aufweitungsarbeiten“; diese letztere wird näherungsweise im wesentlichen bestimmt durch die Gitterenergie des ursprünglichen Stoffes und die Dehnung, die er erfährt. Im vorliegenden Falle dürften sich die Anlagerungsarbeiten schwerlich erheblich unterscheiden. Auch die Dehnung bei der Reaktion ist, wie sich zeigen wird (Abschnitt II § 4) wenig verschieden. Wohl aber ist es wahrscheinlich, daß die Gitterenergie des Zirkoniumdisulfids nennenswert kleiner ist als die des Titandisulfids; denn jenes ist wesentlich weiträumiger, als TiS_2 , wie dies in Abschnitt II, § 3 und 4 erörtert wird.

II. Die höheren Zirkoniumsulfide Farbe, Morphologisches, Röntgenographisches, Raumchemisches

§ 1. Die Zirkoniumsulfidpräparate zwischen $n = 20$ und $n = 2,8$ sind orangerot; die Präparate zwischen $n = 2$ und $n = 1,8$ braun bis dunkelviolettblau. Das schöne Orangerot des Trisulfids fand sich weitgehend unabhängig von der Darstellung, sei es, daß man eine Drucksynthese der Elemente vornahm (Nr. 5, $n = 3,991$; Nr. 7, $n = 3,178$), sei es, daß man ein niederes Sulfid aufschwefelte (Nr. 15, $n = 2,85$), sei es, daß man in der Versuchsanordnung nach FARADAY verfuhr (Nr. 9, $n = 2,95$; Nr. 17, $n = 2,78$; Nr. 12, $n = 2,87$; Nr. 14, $n = 2,856$), sei es, daß man einem schwefelreichen Präparat durch Erwärmen oder mit Schwefelkohlenstoff einen Teil des Schwefels entzog. Auch das über Zirkontetrachlorid erhaltene Präparat war nach dem Aufschwefeln leuchtend orangerot und behielt die Farbe bei einer Nachbehandlung mit Schwefelkohlenstoff. Die sehr schwefelreichen Mischungen ZrS_{10} und ZrS_{20} (Nr. 2 und Nr. 1) bildeten orangefarbene Massen, in denen der freie Schwefel nicht unmittelbar sichtbar war. Beim Verreiben verschmieren diese Massen etwas.

Kristallisierte Zirkontrisulfidpräparate erhielt man durch Temperi. Oft erschienen schon die Präparate unmittelbar von ihrer Darstellung her kristallin. Drei Präparate waren besonders schön kristallisiert: Nr. 17, das nachträglich 48 Stunden bei etwa 700°

¹⁾ W. BILTZ, Naturwiss. 13 (1925), 500; vgl. W. BILTZ u. H. G. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. 145 (1925), 79.

getempert war, bildete lange, pyrochromatfarbene, dünne Nadeln¹⁾ (Abb. 2). Nützlich ist es, beim Rekristallisieren einen Schwefelüberschuß zuzusetzen, damit keine thermische Dissoziation des Trisulfids eintritt. Präparat Nr. 17 gab mit Schwefel ($Zr:S = 1:8$) in 165 Stunden bei 600° schön ausgebildete Kristallnadelchen, von denen der Schwefelüberschuß bei 350° leicht entfernt werden konnte. Das morphologisch wohl am besten durchgebildete Präparat erhielten wir bei einer Drucksynthese (Nr. 10) in langer Zeit (200 Stunden) und bei recht hoher Temperatur (770°); es bildete eine lockere, aus flachen, glitzenden Nadelchen zusammengesetzte, verfilzte Kristallmasse. Auch aus einem über das Tetrachlorid erhaltenen Zirkontrisulfid wurde bei dreitägigem Tempern und 600 bis 700° ein schönkristallisiertes Präparat erhalten. Die Farben dieser durchkristallisierten Präparate sind etwas blau-stichiger als die der Pulver; sie erinnern an die Farbe des Chromtrioxyds.

§ 2. Das Zirkondisulfid wird von VAN ARKEL und DE BOER als dunkelviolettt bezeichnet. BERZELIUS beschrieb, wie erwähnt, ein dunkelzimtbraunes Präparat. Nach PICON ist das bei 1200° erhaltene Disulfid schwarz, aber nach dem Pulvern braunrot; unter dem Mikroskop erschienen stellenweise tiefbraun durchsichtige, glasige Teile. Unsere eigenen Präparate (Nr. 9a, die tensionsanalytischen Abbauprodukte Nr. 22, 26 und 27 sowie 24 und 25) waren unabhängig von der Herstellung lilabraun bis dunkelviolettblau. Ein in der Versuchsanordnung nach FARADAY erhaltenes Disulfid war braun und hatte noch die Form der zur Synthese verwendeten Metallschnitzel; unter dem Mikroskop sah dieses Präparat goldbraun aus.



Abb. 2. Präparat Nr. 17, $ZrS_{2,78}$,
durch Nachtempern kristallin
Vergrößerung 1:80

¹⁾ Bei dem Versuche fanden sich auch in der Spitze des Syntheserohres einige wenige Trisulfidnadeln neben überschüssigem Schwefel. Um eine Sublimation kann es sich dabei aber schwerlich handeln. Als in einem Sonderversuch $ZrS_{2,78}$ 15 Stunden im Hochvakuum bei 1000 — 1100° erhitzt wurde, erhielt man in der kälteren Spitze des Rohres kein Sublimat eines Sulfids.

§ 3. Nach VAN ARKEL kristallisiert ZrS_2 im Kadmium-Jodid-typ¹⁾; ebenso kristallisiert Titandisulfid²⁾. Unsere eigenen röntgeno-

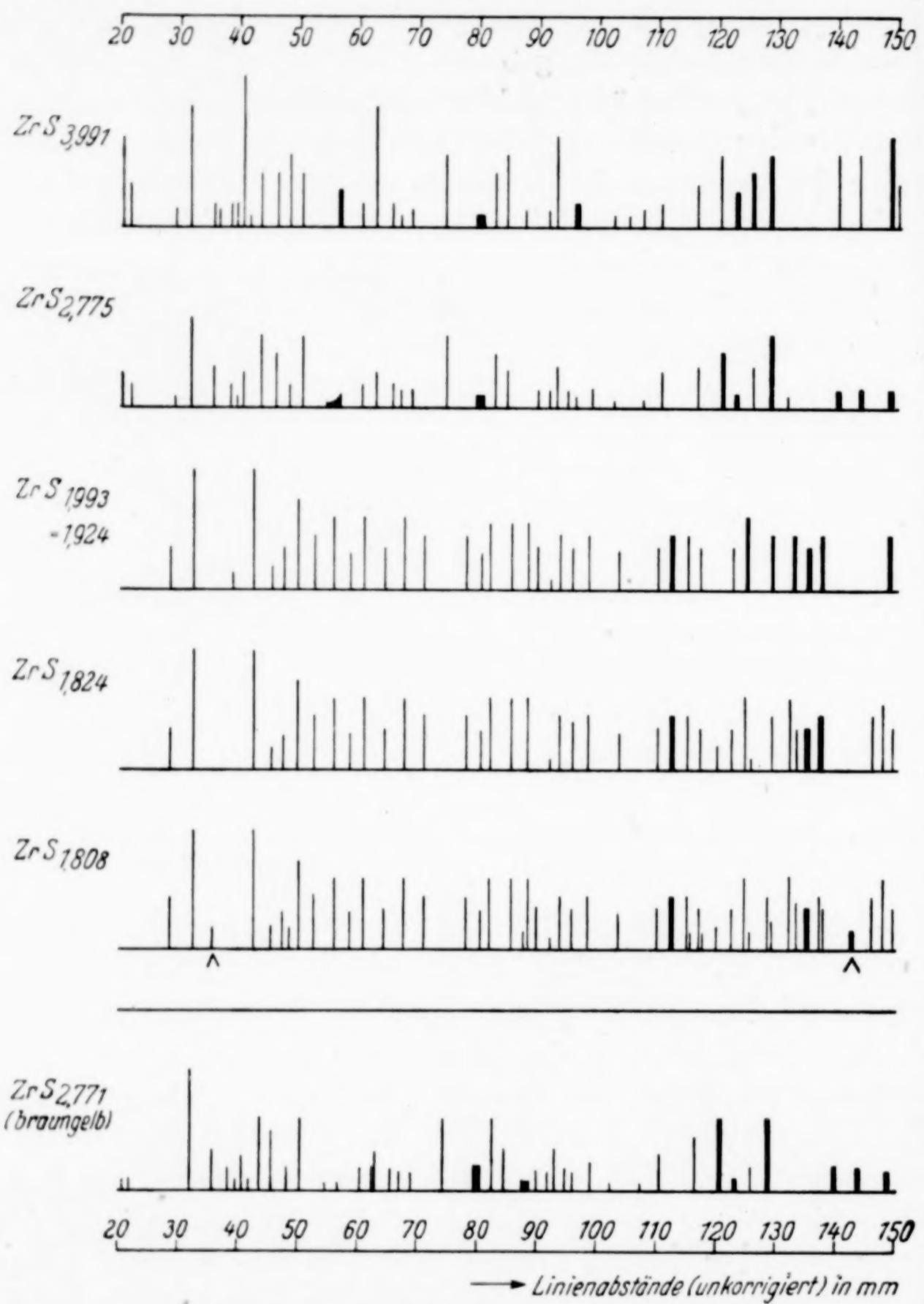


Abb. 3. Röntgenbilder höherer Zirkoniumsulfide

graphischen Aufnahmen sind in der nachfolgenden Tabelle 5 und zum Teil in Abb. 3 wiedergegeben.

¹⁾ A. E. VAN ARKEL, Physica 4 (1924), 286; Strukturbericht I, 143, 214.
Unsere Aufnahmen decken sich mit dem Befund von VAN ARKEL.

²⁾ J. OFTEDAL, Strukturbericht I, 143, 779.

Tabelle 5
Röntgenbilder höherer Zirkoniumsulfide. Cu_K -Strahlung
Die mit * bezeichneten Aufnahmen sind in Abb. 3 abgebildet

Journ. Nr.	<i>n</i>	Darstellung	Befund
5*	3,991	drucksynth. a. d. Elementen	ZrS_3 -Typ. Kleine Richtungseffekte. Keine Linienverschiebung. Vielleicht einige S-Linien
7	3,178	drucksynth. a. d. Elementen	ZrS_3 -Typ
17*	2,775	nach FARADAY a. d. Element.	ZrS_3 -Typ
22*	1,993	Bodenkörper vom Abbau V	ZrS_2 -Typ
25*	1,924	aus ZrCl_4	ZrS_2 -Typ
26*	1,824	Bodenkörper vom Abbau IV	ZrS_2 -Typ
27*	1,808	Bodenkörper vom Abbau I	ZrS_2 -Typ; Andeutung von Sesquisulfidlinien
18*	2,771	drucksynth. a. d. Elementen getempert; gelb braun	reiner ZrS_3 -Typ
20	2,451	aus $\text{ZrS}_{1,808} + \text{S}$	ZrS_3 -Typ + $\text{ZrS}_{1,5}$ -Typ

Das ZrS_3 -Bild findet sich zwischen $n = 3,991$ und $2,775$ und ist von dem des Disulfids durchaus verschieden. In Übereinstimmung mit dem tensionsanalytischen Befund beweist die Abb. 3 mit $n = 3,991$, daß ein noch schwefelreicheres Sulfid unter unseren Versuchsbedingungen nicht existiert; das „Trisulfid“ ist die schwefelreichste Verbindung. Der ZrS_2 -Typ fand sich zwischen $n = 1,993$ und $1,808$. Diese untere Grenze, die sich tensionsanalytisch ergab, erscheint auch röntgenographisch insofern als Grenze, als sich bereits hier freilich nur sehr schwache Andeutungen von Linien der nächstfolgenden, der Sesquisulfidphase finden. Ein Vergleich des ZrS_2 -Gitters mit dem des TiS_2 zeigt, daß das Zirkoniumsulfid das weiträumigere ist.

Abstände in Å

	TiS_2	ZrS_2
Abstände der Schwefelschichten	2,845	2,925
Entfernung zwischen je zwei, verschiedenen Schichten zugehörigen S-Partikeln . . .	3,46	3,62

Eine Radienbetrachtung lehrt hier nichts Verbindliches über die Bindungsart. Die Radiensumme für Ti^{4+} und S^{2-} unterscheidet sich nicht wesentlich von der für Ti und S und ebensowenig ist beim ZrS_2 hiernach ein Unterschied zwischen einem Ionengitter und einem

solchen mit halbmetallischen Bindungen sicherzustellen; beim Übergang vom Atom zum Ion wird das Defizit im Kation durch das Plus im Anion weitgehend wettgemacht.

§ 4. Wesentlich deutlichere Aussagen gestattet hier die raumchemische Betrachtung. In Tabelle 6 ist den höheren Sulfiden zum Vergleiche auch das Sesquisulfid, $n = 1,520$, beigefügt. Eine Gesamtübersicht über die Molvolumina aller Zirkoniumsulfide wird im Abschnitt III gegeben. Hier sei für den Bereich der höheren Sulfide das Folgende vermerkt:

Tabelle 6
Dichten und Molvolumina

Journ. Nr.	n	Farbe, Darstellung	$d_{25/4}^{\circ}$	MV	S-Inkrement mit $Zr=14,03$ (eig. Messung)
5	3,991	drucksynthet. a. d. Elementen orange	3,345	65,51	12,9
10	2,912	drucksynthet. a. d. Elementen beste Kristallisation	3,709	49,76	12,3
18	2,771	drucksynthet. a. d. Elementen gelbbraun	3,739	48,16	12,3
25	1,924	über $ZrCl_4$	3,650	41,90	14,5
26	1,824	Bodenkörper Abbau IV	3,792	39,48	14,0
27	1,808	Bodenkörper Abbau I	3,830	38,96	13,8
29	1,520	drucksynthet. a. d. Elementen	4,243	32,99	12,5
20	2,451	drucksynthet. aus $ZrS_{1,807} + S$; weinrot	4,002	42,42	—

Interpolierte abgerundete Werte (bei ZrS_2 unter Mitberücksichtigung von MV_R):
 ZrS_3 50,5; ZrS_2 42; $ZrS_{1,5}$ 32,5

Die Differenz der Molvolumina von $ZrS_{3,991}$ und $ZrS_{2,912}$ (Nr. 5 und 10 der Tabelle) ergibt für das Volumen des überschüssigen Schwefels 14,6, weitgehend in Übereinstimmung mit dem Atomvolumen des Schwefels 15. Das besagt aufs neue, daß der in Präparaten mit mehr als 3 Schwefelatomen vorhandene Schwefel elementar in Mischung vorliegt. Die chemische Addition eines Schwefelatoms an das Disulfid bewirkt aber eine relativ geringe Dehnung: Der Übergang $ZrS_{1,828} \rightarrow ZrS_{2,771}$ ist mit einer Volumenzunahme von 9 cm³ pro Grammatom Schwefel verbunden. Beim Titan bewirkt der Übergang $TiS_2 \rightarrow TiS_3$ eine Raumzunahme von 10 cm³, also eine nicht sehr wesentlich größere. Zwischen den Schwefel-

schichten dieser Gitter ist offenbar hinreichend Platz, so daß bei der Polysulfidbildung nur eine Dehnung erfolgt, die kleiner ist als an sich dem Raumbedarf selbst des „halbmetallischen“ Schwefels entspricht.

Ein sehr merkwürdiges raumchemisches Bild bietet das Zirkon-disulfid selbst. Man sieht dies am ehesten an dem Gange der subtraktiv durch Abzug des Zirkonium-Atomvolumens berechneten Schwefelinkremente in der letzten Spalte der Tabelle 6: Die Inkremente bei $n = 1,924$ bis $1,808$ erscheinen mit rund 14 extrem hoch. Daß die Dehnung beim Übergang zum Trisulfid gering ist, wurde soeben erklärt. Aber die Raumbeanspruchung des Schwefels im ZrS_2 ist auch wesentlich größer als im Zirkonsesquisulfid. Man versteht diese Verhältnisse und zugleich die bei den Titansulfiden obwaltenden, wenn man die raumchemische Berechnung der Molvolumina einmal mit den für Ionengitter geltenden Inkrementen und einmal mit den für halbmetallische Stoffe abgeleiteten vornimmt¹⁾. Dies ist in der nachfolgenden Zusammenstellung geschehen. Experimentell ergab sich für ZrS_2 aus den pyknometrischen Messungen extrapoliert $MV = 42,7$; nach VAN ARKEL $MV_R = 41,6^2)$; als Mittel also 42. Für $\text{ZrS}_{1,5}$ entnehmen wir den Tabellen 6 und 7 $MV = 32,5$. Die Molvolumina der Titansulfide bestimmten wir früher³⁾ und benutzen hier die abgerundeten Werte TiS_2 , $MV = 35$ und $\text{TiS}_{1,5}$, $MV = 27$.

$\text{Ti} = 11; \text{Ti}^{4+} \sim 0,5; \text{Zr} = 14$ $\text{Zr}^{4+} \sim 2,5; \text{S} = 12; \text{S}^{2-} = 20$		
MV	TiS_2	ZrS_2
gef.	35 messingfarbig	42 braunviolett
ber. für Ionengitter . .	40,5	42,5
ber. für halbmet. Verb.	35	38

Die Zusammenstellung zeigt für Disulfide in einer einigermaßen verblüffenden Exaktheit, daß die Berechnung der Molvolumina dann stimmt, wenn man für ZrS_2 die Ioneninkremente, für TiS_2 die für halbmetallische Stoffe geltenden einsetzt, während eine umgekehrte

¹⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig bei L. Voss, 1934.

²⁾ Nach PICON an einem sehr hoch erhitzten, vielleicht zum Teil gesinterten Material $MV = 40,1$.

³⁾ W. BILTZ, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 116.

Rechnung zu recht großen Abweichungen führt. Hiernach erscheint Zirkondisulfid als salzhähnlicher Stoff, Titandisulfid als halbmetallisch. Bei den Sesquisulfiden lässt sich eine solche Begutachtung nicht durchführen, da die für Ionengitter und halbmetallische Gitter berechneten Werte sich nur wenig unterscheiden.

Nach Abschnitt I § 3 war die Teilbildungswärme von ZrS_3 doppelt so groß als bei TiS_3 . Die Dehnung von $ZrS_2 \rightarrow ZrS_3$ ist, wie wir hier sahen, nur unwesentlich kleiner als die Dehnung $TiS_2 \rightarrow TiS_3$; aber das ZrS_2 -Gitter ist viel weiträumiger als das TiS_2 -Gitter. Somit gewinnt die Deutung an Wahrscheinlichkeit, daß der größere Wärmegewinn bei der Aufschwelling von ZrS_2 auf dessen relativ kleiner Gitterenergie beruht.

§ 5. Gegenüber dem Eingriffe mancher Reagenzien unterscheidet sich ZrS_2 sehr auffällig von seinen Nachbarn ZrS_3 und $ZrS_{1,5}$; aber ein Gegensatz zwischen ZrS_2 und TiS_2 ist hier keineswegs ausgeprägt.

Präparate	H_2SO_4 verdünnt, warm	2 n-NaOH
Nr. 10 „ ZrS_3 “	keine Einwirkung	keine Einwirkung
Nr. 25 „ ZrS_2 “ über $ZrCl_4$ dargestellt	H_2S -Entwicklung; klare Lösung; Spur S-Trübung	sofort Reaktion unter Aufhellung nach gelb. Beim schwachen Erwärmen weißes Hydrolyseprodukt
Nr. 29 „ $ZrS_{1,5}$ “	keine Einwirkung	keine Einwirkung

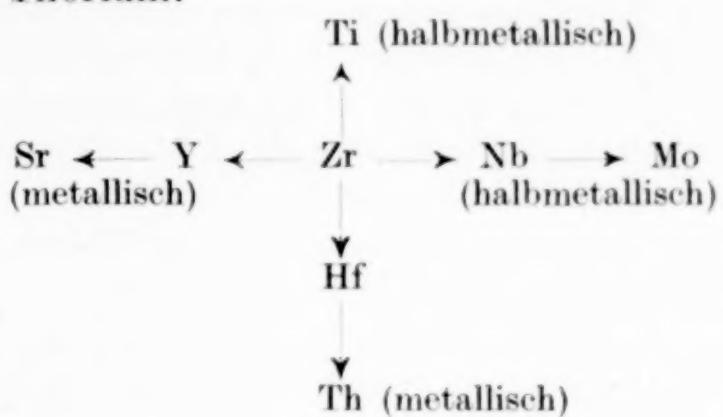
Verdünnte Schwefelsäure löst somit das Disulfid glatt unter Schwefelwasserstoffentwicklung; Natronlauge verwandelt das Sulfid in ein Oxyhydrat bzw. dessen Salz¹⁾. Das halbmetallische Sesquisulfid reagiert nicht, das dichte Trisulfid erweist sich ebenfalls als resistent. Beim Titan findet sich hier im Verhalten gegenüber Natronlauge eine Analogie; das Reaktionsvermögen von TiS_2 mit NaOH war schon früher aufgefallen.

Zusammenfassend können wir das Zirkondisulfid als einen den salzartigen Stoffen in mancher Hinsicht ähnlichen Stoff beschreiben. Das Aussehen ist nichtmetallisch, die Farbe braun-violett, das Reaktionsvermögen das eines Salzes, das Molekularvolumen lässt sich aus der Raumbeanspruchung der Ionen berechnen.

¹⁾ Oxydierende Agenzien (warme konzentrierte Schwefelsäure, Lauge + H_2O_2) wirkten auf alle drei Sulfidpräparate ohne nennenswerten Unterschied sofort lebhaft ein.

Das Zirkontrisulfid fassen wir als ein Polysulfid auf, dessen lebhafte Farbe und völlig unmetallisches Äußere anderen Polysulfiden entspricht.

Zirkonium steht in der Mitte des periodischen Systems. In der Horizontalen nach rechts folgen Halbmetalle; links gehen metallische Elemente voraus. In der Vertikalen steht über dem Zirkonium das halbmetallische Titan, unter dem Zirkonium folgt nach dem Hafnium das metallische Thorium.



Es ist höchst charakteristisch für diese Mittelstellung, daß unter den Sulfiden des Zirkoniums die höheren salzhähnliche, die niederen halbmetallische Eigenschaften besitzen. Auch die Vereinigung der Elemente mit Sauerstoff oder mit Phosphor vermag derartige Grenzen zu ziehen. Aber sie liegen an anderen Stellen und sind wohl weniger drastisch, insofern die Oxyde in ihrer Gesamtheit den Ionen- bzw. Atomverbindungstypen zugehören oder nahestehen, die Phosphide in ihrer Gesamtheit mehr den halbmetallischen bzw. reinmetallischen Phasen.

BERZELIUS nennt sein Zirkoniumsulfid einen Nichtleiter der Elektrizität; es ist aufs dringendste erwünscht, diese Aussage durch systematische Messungen zu ergänzen.

§ 6. Im Laufe unserer, sich über ziemlich lange Zeit erstreckenden Arbeiten mit Zirkonsulfiden sind uns zwei Sonderheiten begegnet, die hier bei den höheren Sulfiden Erwähnung verdienen. Sämtliche mit einem Schwefelüberschuß hergestellten Präparate waren, auch wenn man sie bis $n \sim 2,8$ S herunter entschwefelte, orangerot und wurden beim Temvern makrokristallin. Es wurde nun eine Drucksynthese mit $\text{Zr}: \text{S} = 1: 2,8$ (Nr. 18) bei 550° ausgeführt; das Präparat entsprach der Formel $n = 2,771$ ($\Sigma \% 100,3$), sah aber gelbbraun aus und blieb auch nach zweitägigem Temvern bei 900° gelbbraun und pulvrig. Das Röntgenbild (Tabelle 5) zeigte den reinen ZrS_3 -Typ. Wir möchten annehmen, daß es sich hier um einen Zerteilungseffekt handelt, und hätten hinsichtlich der Farbe der Trisulfidpräparate die folgende Reihe:

- Makrokristalline Präparate . . . rot, blaustichig; etwa wie CrO_3
- Mikrokristalline Präparate . . . orangerot, etwa wie Pyrochromat
- Sehr feines Pulver . . . braun.

Wünscht man hochrote Präparate zu erhalten, so empfiehlt sich ein Arbeiten mit Schwefelüberschuß.

Die zweite Sonderheit betrifft das unterschiedliche Verhalten erhitzter Präparate mit $n = 2$ bis 2,5 beim langsamen Abkühlen und beim Abschrecken. Der Schwefeldampfdruck von Disulfidpräparaten ist, wie erwähnt, zu gering, als daß man in Quarzgeräten einen tensimetrischen Abbau weit verfolgen könnte. Aber er macht sich präparativ merkbar. 1. Als man ein Disulfid ($n = 1,935$), das zunächst bei 900° im Hochvakuum von etwaigen Feuchtigkeits- und Luftspuren befreit war, 6 Stunden auf 1000° erhitzte, dergestalt, daß die substanzfreie Hälfte des Quarzröhrenganges außerhalb des Ofens kalt blieb, sammelte sich daselbst sichtlich Schwefel an. 2. Man erhitzte einerseits ein Disulfid ($n = 1,924$), andererseits ein auf Disulfid eingestelltes Gemisch von $\text{ZrS}_{2,86}$ mit $\text{ZrS}_{1,52}$ drei Tage auf 950° und schreckte die beiden Proben durch Einwerfen der Quarzröhren in Eiswasser ab. Der Röntgenbefund ergab, daß die Proben in beiden Fällen zwar hauptsächlich noch aus Disulfid bestanden, daß sich daneben aber auch Sesquisulfid gebildet hatte.

Damit wurden Beobachtungen an Präparaten verständlich, die nach dem Erhitzen langsam abgekühlt waren. Ein Disulfid ($n = 1,993$) war drei Tage lang auf 900 — 950° erhitzt gewesen, und war dann in 9 Stunden abgekühlt worden. Schon äußerlich unterschied man in dem Präparat verschiedene, teils rote, teils schwarze Anteile. Im Röntgenbild des roten Anteils überwog der ZrS_3 -Typ; ZrS_2 und $\text{ZrS}_{1,5}$ waren untergeordnet vorhanden; schwarze Partien zeigten nur das ZrS_2 - und undeutlich das $\text{ZrS}_{1,5}$ -Muster. Offenbar hatte eine merkliche Dissoziation des Disulfids stattgefunden; aber bei dem langsamen Abkühlen hatte sich aus freiem Schwefel und Sesquisulfid nicht wieder das Disulfid allein, sondern auch in nennenswerter Menge Trisulfid gebildet. Im Gegensatz zu Abschreckversuchen, wo neben dem Ausgangsstoffe, dem Disulfid, nur dessen Dissoziationsprodukt, das Sesquisulfid röntgenographisch faßbar erhalten war, hatte sich hier der Schwefel mit bevorzugter Geschwindigkeit an der Trisulfidbildung beteiligt. Es ergab sich ein Nebeneinander aller drei Sulfide, das nur einem Ungleichgewichte entsprechen kann.

Wurde eine Mischung der Zusammensetzung $n = 2,45$, hergestellt aus Disulfid ($n = 1,81$ bzw. 1,99) und Schwefel, mehrere Tage bei 700 und 900° getempert und dann langsam abgekühlt, so überwog, wie das Röntgenbild zeigte, das Trisulfid; daneben fand sich Sesquisulfid, aber kein Disulfid. Dieser Befund war unverständlich geblieben, bevor man in den oben beschriebenen Versuchen gelernt hatte, daß beim langsamen Abkühlen eines Gemisches von Sesquisulfid und Schwefel bevorzugt Trisulfid geliefert wird. Ein Disulfid-/Trisulfidgemisch hätte ein Molvolumen von schätzungsweise 45 ergeben. Das beobachtete Volumen lag bei 42 (vgl. Tabelle 6 Nr. 20); auch auf diesem Wege machte sich das Überwiegen der beiden relativ engräumigen Sulfide mit $n = 3$ und 1,5 und das Fehlen des weiträumigen ZrS_2 geltend.

III. Die niederen Zirkoniumsulfide

Ein tensionsanalytischer Abbau ist unterhalb $n = 1,8$ in unserem Gerät nicht möglich. Sämtliche schwefelärmeren Präparate wurden daher aus Schwefel und Zirkoniumfeilicht synthetisiert, wie das ein-

leitend bereits erwähnt wurde. Man benutzte Metallmengen zwischen 0,4 und 0,8 g und K-Masserohrtiegel, die in einem Quarzrohr standen. Über die Arbeitstechnik findet sich näheres in früheren Abhandlungen¹⁾. Zunächst wurde langsam in etwa 6 Stunden bis 500° an-

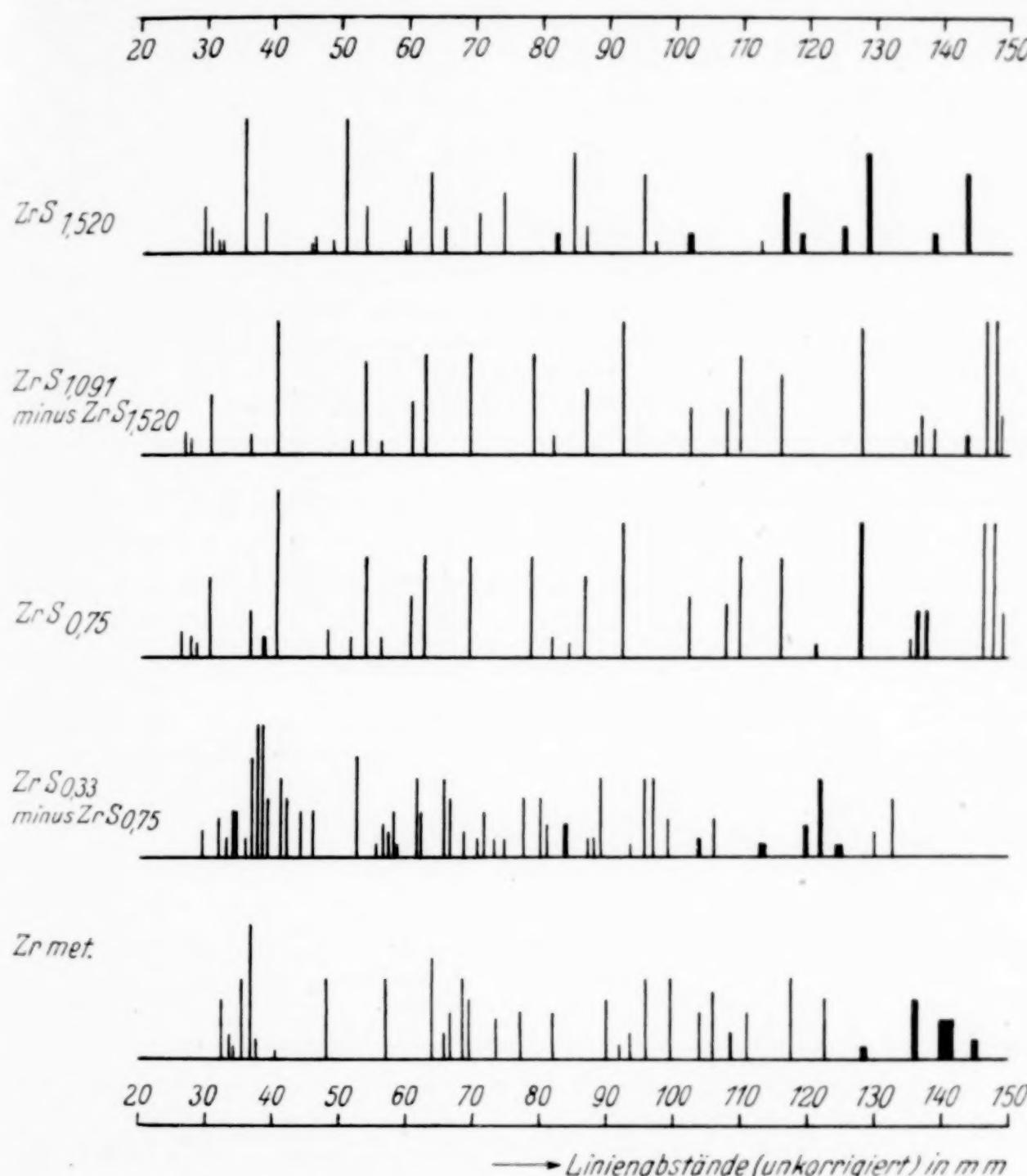


Abb. 4. Röntgenbilder niederer Zirkoniumsulfide

geheizt, damit nicht der Druck noch unverbundenen Schwefels das Quarzrohr sprengte. Dann beließ man die Röhren 150—200 Stunden bei 900°, kühlte langsam ab, nahm eine Röntgenprobe, verrieb die Probe, zentrifugierte sie mit Bromoform und temperte sie schließlich nochmals 150—200 Stunden bei 850°. Abermalige Röntgenaufnahmen sollten dann Gewähr geben, daß der Endzustand erreicht war. Das

¹⁾ E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 76; **239** (1938), 222.

war, abgesehen von den gleich zu besprechenden Ausnahmen, wohl in der Regel erreicht. In einigen Fällen (Nr. 31, 34 und 37) ging man nicht von Schwefel und Metall, sondern von einem etwas höheren Sulfid und Metall aus. Bei Nr. 33 waren Zirkoniumschnitzel verwendet worden; sie reagierten unvollständig durch; man siebte und temperte die Siebfeine nochmals. Sämtliche Angaben über die niederen Sulfide finden sich in Tabelle 7. Das Röntgenbild bei $n = 1,5$ bis 1,2 entspricht einem eigenen Typ und ist durchaus von

Tabelle 7
Niedere Zirkonsulfide
Die mit * bezeichneten Aufnahmen sind in Abb. 4 abgebildet

Journ. Nr.	n	$\Sigma \%$	Farbe	Röntgenbefund Cu_K -Strahlung	$d_{25/4}$	MV	S-Inkrement ber. m. $\text{Zr} = 140$
29*	1,520*	99,80	tiefschwarz ¹⁾		4,243	32,99	12,5
30	1,482	99,99	„ ¹⁾	eigener $\text{ZrS}_{1,5}$ -Typ	4,292	32,33	12,4
31	1,20	—	schwarz		—	—	—
32	1,091	99,74	schwarz	Zweiphasengebiet	5,058	24,95	10,0
33	1,012	99,82	„	$\text{ZrS}_{1,5}$ -Typ	—	—	—
34	1,0	—	„	+ $\text{ZrS}_{0,75}$ -Typ;	—	—	—
35	0,90	—	„	vgl. Subtraktionsbild *	—	—	—
36*	0,75*	—	grauschwarz	reiner 0,75-Typ	—	—	—
37	0,50	—	schwarzgrau	0,75- + Zr-Typ	—	—	—
38	0,474	99,61	„	—	6,135	17,35	7,0
39	0,33	—	dunkelgrau	sehr linienreich; 0,75- u. Subsulfid-Typ; vgl. Subtraktionsbild *	—	—	—
40	0,201	100,49	grau	sehr linienreich; über- wiegend Zr + wahrsch. wenig Subsulfid	—	—	—
—	Zr*	—	„	Zr-Bild	6,500	14,03	—

den Bildern des ZrS_3 , ZrS_2 und $\text{ZrS}_{0,75}$ verschieden. Wir bezeichnen diese in einem ziemlich breiten Homogenitätsgebiete auftretende Phase als Sesquisulfidphase. Die Farbe ist tiefschwarz mit einem Stich ins Tiefdunkelblaue. Nach PICON erscheint $\text{ZrS}_{1,67}$ schwarz mit stahlblauen Reflexen; $\text{ZrS}_{1,5}$ ist nach PICON, sofern es durch Abbau des höheren Sulfids im Vakuum erhalten war, dunkel und schwärzlich; beim Abbau im Wasserstoffstrom erhielt PICON braunrote Präparate, was recht auffällig erscheint.

Das nächste Gebiet von $n=1,09$ bis 0,9 kennzeichnet sich röntgenographisch als Zweiphasengebiet. Auf der Subtraktionszeichnung

¹⁾ Mit einem Stich ins tief Dunkelblaue.

Abb. 4) bleiben die $\text{ZrS}_{0,75}$ -Linien übrig, wenn man auf dem Bilde von $\text{ZrP}_{1,09}$ die Sesquisulfidlinien löscht. Zirkonmonosulfid erscheint somit nicht als eigene Phase. Wohl aber scheint der Typ mit $n \sim 0,75$ ($n < 0,9 > 0,5$) einem einheitlichen Stoffe zu entsprechen¹⁾.

Die Bilder der Präparate mit $n = 0,50^1)$ und 0,474 waren Mischbilder des $\text{ZrS}_{0,75}$ -Typs und des elementaren Zirkoniums. Das wäre durchaus verständlich, wenn nicht bei $n = 0,33$ und 0,20 ein neues, sehr linienreiches Bild, offenbar eines Subsulfids, $n \sim 0,25$ aufgetreten wäre. Demnach handelt es sich bei den Präparaten mit $n = 0,50$ und 0,474 um noch nicht völlig bis zum Gleichgewichte gebrachte Mischungen. Das Subsulfidröntgenogramm erhielten wir, als wir dem 0,33-Bild die Linien des 0,75-Typs subtrahierten (Abb. 4). In dem 0,20-Bilde herrscht bereits das Linienmuster des metallischen Zirkoniums vor.

Der Vergleich von Zirkonium- und Titansulfiden zeigte eine große stöchiometrische Ähnlichkeit der Verbindungen bzw. Phasen:

Zr: $n = 3,2$ bis 2,8	2 bis 1,8	1,5 bis 1,2	$\sim 0,75$ $< 0,9 > 0,5$	$\sim 0,25$ $< 0,33 > 0,20$
Ti: $n = 3$	2 bis 1,5 bzw. 2 bis $> 1,7$	$\sim 1,5$ bis $\sim 1,1$	1	< 1 bis 0,25

Es wäre denkbar, daß bei einer vollständigen Strukturaufklärung bzw. einem weiteren Absuchen der unteren Phasengrenzen, eine Aufgabe, die zunächst außerhalb des Rahmens unserer Arbeit lag, der hier vornehmlich bei $n = 0,75$ (Zr) bzw. $n = 1$ (Ti) vorliegende Unterschied verschwände.

Die Raumchemie unserer Stoffe ist höchst charakteristisch und gibt in der Darstellung der Molvolumina (Abb. 5) einen weitgehenden Parallelismus der Zirkon- und Titansulfide. Unseren Zirkonsulfidmessungen sind die von PICON zugeordnet, sowie das Röntgenvolumen des ZrS_2 nach VAN ARKEL. Es ist die normale Erscheinung, daß MV_R tiefer liegt als $MV_{pyk.}$ Daß die Werte der sehr hoch erhitzten, fast gesinterten Präparate tiefer liegen, ist ebenfalls verständlich. Unser Präparat mit $n = 1,924$ war über ZrCl_4 hergestellt und mechanisch etwas lockerer als die übrigen.

¹⁾ Beim Nachtempern der Präparate mit $n = 0,75$ und 0,50 bildete sich dicht oberhalb der Probe im K-Massetiegel ein deutlich sichtbarer Ring von glitzernden Kriställchen aus. Das deutet auf eine gewisse Sublimierbarkeit dieser niederen Sulfide. Im schwefelärmsten Gebiet des Ti/S-Systems waren diese Sublimationserscheinungen aber viel deutlicher.

Die Molvolumenkurven der Systeme Zr/S und Ti/S beginnen im schwefelreichsten Gebiete mit einer dem Gehalte an unverbundenem Schwefel entsprechenden Steigung. Es folgt das Trisulfid/Disulfidgebiet mit geringerer Steigung, wie sich dies aus dem Einbau des Schwefels in das Disulfid schichtengitter erklärt. Der Knick beim Disulfid ist im Zr/S-System etwas ausgeprägter als bei Ti/S, der Auffassung entsprechend, daß jenes ein weiträumiges Ionengitter, dieses ein halbmetallisches Gitter bildet.

Unterhalb des Disulfids treten auch beim Zirkonium die für halbmetallische Stoffe geltenden

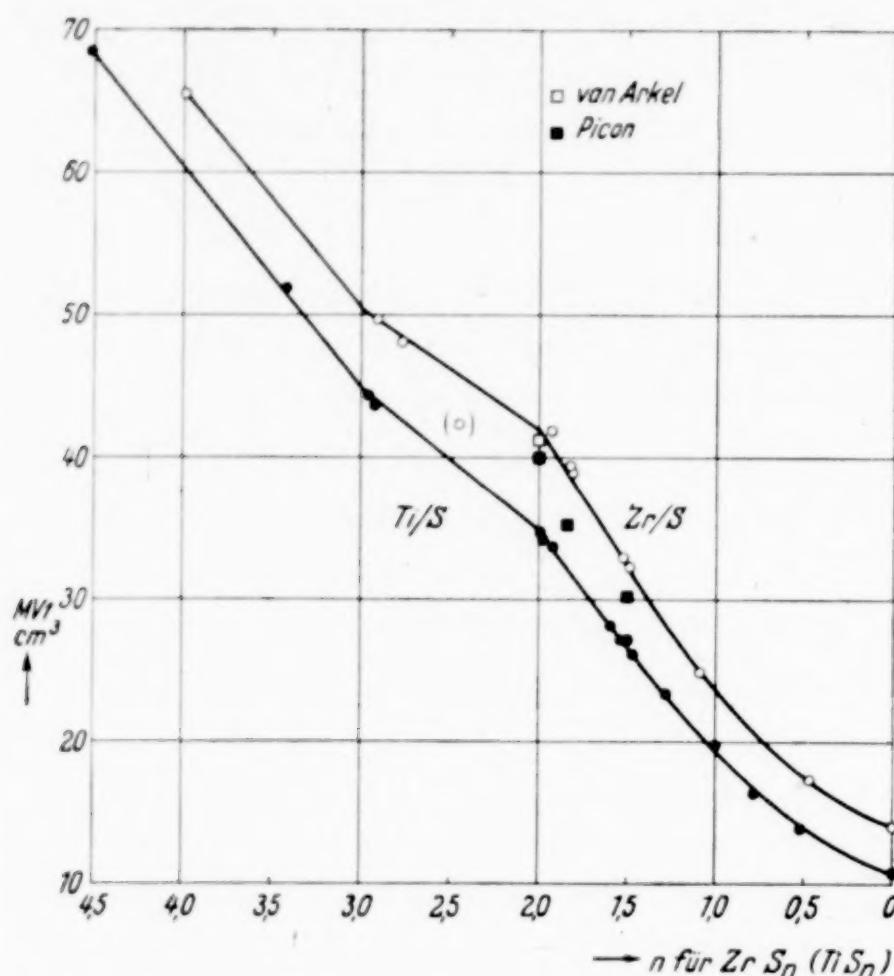


Abb. 5. Molvolumina von Zirkoniumsulfiden und Titansulfiden

Schwefelinkremente auf (vgl. Tabelle 7, letzte Spalte). Im Subsulfidgebiet tritt eine starke Kontraktion ein. Dies sind wir von zahlreichen Fällen, auch der Phosphidchemie, her gewohnt.

Zusammenfassung

1. Zirkoniumsulfide wurden unter Druck aus den Elementen hergestellt.
2. Zirkondisulfid kann auch aus Tetrachlorid und Schwefelwasserstoff rein erhalten werden und Zirkontrisulfid durch Aufschwefeln dieses Disulfids.
3. Ein tensionsanalytisches Zustandsdiagramm zwischen den Grenzen: Schwefel bis herunter zu $\text{ZrS}_{1.8}$ wurde aufgenommen.
4. Als Grenzen der Zusammensetzung (Homogenitätsbereich) fanden sich tensionsanalytisch und röntgenographisch etwa für
 - das Trisulfid: $n = 3.2$ bis 2.8
 - das Disulfid: $n = 2$ bis 1.8

5. Die Reaktionswärme für: ZrS_2 fest + S rhomb. = ZrS_3 fest, errechnete sich zu 8,5 kcal.

6. Kennzeichen für das Bestehen niederer Zirkonsulfide gab die röntgenographische Untersuchung. Es fand sich

ein „Sesquisulfid“; $n = 1,5$ bis 1,2

ein „0,75-Typ“; $n < 0,9 > 0,5$

ein „Subsulfid“; $n < 0,33 > 0,20$

7. Trisulfidpräparate zwischen $n = 2,8$ bis hinauf zu $n = 20$ sind orangerot. Die Disulfidpräparate sind braun bis violettbraun; die Sesquisulfidphase erscheint tiefschwarz mit einem Stich ins Tiefdunkelblaue; Präparate mit noch weniger Schwefel sind schwarz bis grau. Zirkontrisulfidpräparate konnten makrokristallin erhalten werden.

8. Die Molekularvolumenkurve (MV: Schwefelgehalt) ähnelt weitgehend der bei den Titansulfiden bestimmten. Oberhalb von $n = 3$ entspricht die Steigung dem Volumenzuwachs durch beigemengten freien Schwefel; zwischen ZrS_2 und ZrS_3 ist die Steigung kleiner als der Raumbeanspruchung halbmetallischen Schwefels entspricht, was mit der Weiträumigkeit des ZrS_2 -Gitters (CdJ_2 -Typ) erklärt werden konnte. Im Gebiete ZrS_2 bis Zr tritt eine Kontraktion ein.

9. Raumchemisch ergibt sich durch Summation der zuständigen Inkremente, daß ZrS_2 den salzhähnlichen Stoffen nahesteht, während nach dem gleichen Kriterium TiS_2 halbmetallisch erscheint, wie dies seinem messingähnlichen Aussehen entspricht. Die niederen Sulfide des Zirkoniums und Titans sind nach ihrem Aussehen zu den halbmetallischen Stoffen zu rechnen.

10. Es wird das Verhalten der Zirkoniumsulfide mit Bezug auf die Stellung des Zirkoniums im periodischen System erörtert.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Das Gleichgewicht $2\text{COF}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CF}_4$ ¹⁾

Von OTTO RUFF und SHIH-CHANG LI

Mit einer Abbildung im Text

O. RUFF und G. MILTSCHITZKY²⁾ haben eine Zersetzung des COF_2 im Sinne der Gleichung $2\text{COF}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CF}_4$ bei dessen Bildung aus CO und F_2 nicht festgestellt. Trotzdem beweisen die nachstehenden Versuche, daß diese Reaktion an Ni- oder Pt-Kontakten bei höherer Temperatur eintritt und umkehrbar ist, und es folgt aus der Änderung ihrer Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur, daß die Bildung von CF_4 und CO_2 aus COF_2 eine Wärmezufuhr zur Voraussetzung hat. Ein ähnliches Verhalten zeigt

Tabelle
 $2\text{COF}_2 \rightleftharpoons \text{CF}_4 + \text{CO}_2$ (Gesamtdruck stets 760 mm)

1 Ver- such Nr.	2 Kata- lysator	3 Tempe- ratur in °	4 Ström.- geschwin. von cm^3 je Std.	5 Gesamt- menge in cm^3	6 COF_2 in cm^3	7 CO_2 in cm^3	8 CF_4 in cm^3	9 K_p
1	Ni	300	1100	3328,0	2702,6	601,7	23,7	0,00195
2	Ni	500	1650	8248,0	6538,6	1607,0	104,0	0,00391
3	Ni	650	400	2403,0	1843,6	498,0	61,2	0,00897
4	Pt	1000	360	1123,0	412,0	573,0	138,0	0,4659
5	Pt	1000	51	254,8	96,5	106,0	52,5	0,5976
6	Pt	1100	50	281,0	109,0	104,0	68,0	0,5952
7	Pt	1200	50	259,0	58,5	162,5	38,0	1,805
8	Pt	1000	50	524,0	136,0	197,0	191,0	2,04
9	Pt	1100	50	343,0	6,2	214,8	122,0	—

Anmerkung zu der Tabelle: Bei den Versuchen 1—7 war das Ausgangsgas COF_2 , welches etwas CO_2 enthielt; bei den Versuchen 8 und 9 bestand es aus einer Mischung gleicher Volumina CO_2 und CF_4 .

Eine Mischung aus gleichen Volumina COF_2 , CF_4 und CO_2 ist, wie der Gang der K_p -Werte zeigt, bei $\sim 1150^\circ$ im Gleichgewicht.

Die Schwierigkeiten, welche bei der Ermittlung der Zahlen zu überwinden waren, rechtfertigen eine etwas eingehendere Darstellung der Arbeitsweise.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Herrn SHIH-CHANG LI, Breslau, Techn. Hochschule 1937.

²⁾ O. RUFF u. G. MILTSCHITZKY, Z. anorg. allg. Chem. **156** (1934), 155.

schon bei tieferer Temperatur ein Gemenge von CCl_4 und CO_2 , das man bei 400° über Bimsstein leitet; es bildet COCl_2 in erheblicher Menge¹⁾.

Die Einstellung der Gleichgewichtslagen unserer Reaktion ist durch Nebenreaktionen — vor allem durch die Bildung von Nickel- und Platinfluoriden unter der Wirkung des COF_2 — so sehr gestört, daß die ermittelten und in der vorstehenden Tabelle vereinten Zahlen eine exaktere Berechnung der Größe dieser Wärmezufuhr nicht rechtfertigen.

Arbeitsweise

Die Versuchsanordnung zur Darstellung des COF_2 zeigt die Abb. 1. Aus deren Beschriftung ergibt sich sowohl die Art der Reinigung des Kohlenoxyds, als auch derjenigen des Fluors.

Die Reaktion zwischen CO und F_2 spielte sich in dem auf etwa 700° erhitzten Kupferzylinder F ab. Um ein Zurückfließen des CO in den Fluorapparat zu erschweren, wurde in das zum Kupferzylinder F führende Kupferrohr eine Düse eingesetzt.

Ohne diese kam es öfters zu schweren Explosionen im Fluorapparat oder dem daran sich anschließenden KF-Turm, welche gelegentlich die ganze Apparatur zerstörten. Während der Reaktion war darauf zu achten, daß das in den Reaktionsraum F eintretende Fluor daselbst restlos verbraucht wurde, was sich bei 700° durch Anwendung eines CO-Überschusses erreichen ließ. Das aus F austretende Gasgemisch von CO und COF_2 wurde zur Reinigung durch einen KF-Turm geleitet und dann in flüssiger Luft verdichtet. Im Hochvakuum, bei -190° , wurde es von etwa vorhandenem Luftsauerstoff und Kohlenoxyd befreit.

Zur Untersuchung der Einstellung des Gleichgewichtes wurde bei den ersten Versuchen das COF_2 bei -100° (p_{COF_2} 275 mm) mit Hilfe eines CO-Stromes durch ein in einem elektrischen Ofen liegendes Kupferrohr geleitet, in dem sich ein Nickeldrahtnetz befand. Dem Kupferrohr folgten zwei Quarzfallen, von denen die erste auf -190° zur Kondensation der Reaktionsprodukte, die zweite auf

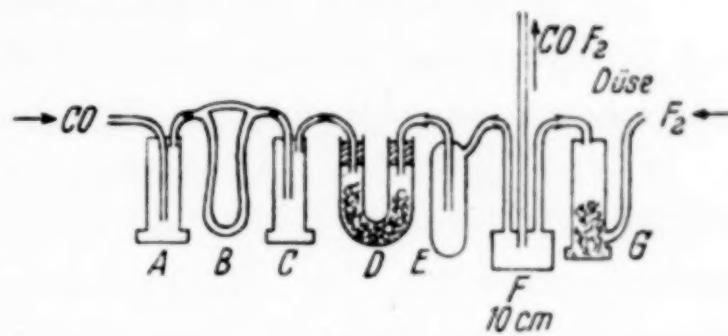


Abb. 1

A Pyrogallollösung	E Glasfalle -190°
B Strömungsmesser	F Kupferzylinder
C Konz. H_2SO_4	etwa 700°
D P_2O_5 -U-Rohr	G KF-Turm

¹⁾ M. P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 66 (1868), 747.

— 130° zum Fernhalten von Wasserdämpfen der Atmosphäre gekühlt war. Das Nickeldrahtnetz wurde von dem COF₂ schon bei 650° stark angegriffen. Bei allen über 650° durchgeföhrten Versuchen wurde deshalb ein Platinnetz in einem Platinrohr verwendet. Bei diesen Versuchen wurde dann auch auf die Verwendung von CO als Träger des CoF₂ verzichtet. Das COF₂-Gefäß wurde in ein Petrolätherbad von ~ — 90° gestellt, aus dem das COF₂ verdampfte, und die Strömungsgeschwindigkeit wurde nach einem Blasenzähler reguliert. Der Blasenzähler enthielt CCl₄; um dessen Dämpfe aus dem Gas wieder abzuscheiden, folgte dem Blasenzähler eine Ausfrierfalle, deren Temperatur auf — 30° gehalten wurde; Sonderversuche bewiesen, daß merkbare Mengen CCl₄ diese Falle nicht verließen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah in der Weise, daß ihr Gemenge zunächst bei — 190° durch Abpumpen im Hochvakuum von eingedrungenem Sauerstoff befreit wurde; dann wurde es in einen größeren Kolben gezogen, gemessen und, nachdem sein mittleres Molekulargewicht bestimmt war, mit eingesogenem Barytwasser gewaschen. Dem Barytwasser wurden einige Tropfen Phenolphthalein beigegeben, um festzustellen, wann hinreichend Barytwasser in den Kolben eingesaugt war. Dann wurde die Flüssigkeit zugleich mit dem Niederschlag aus dem Kolben abgesaugt, und das im Kolben verbliebene Gas in einer durch flüssige Luft gekühlten Pulpe verdichtet und von dieser aus in üblicher Weise gemessen. Das gleichzeitig bestimmte Molekulargewicht des Gases ergab stets fast theoretische CF₄-Werte. Die Aufarbeitung der Waschflüssigkeit geschah nach HEINRICH ROSE's „Ausführlichem Handbuch der analytischen Chemie“, Braunschweig 1851, Band 2, S. 553, d. h. es wurde zur Waschflüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol zugefügt, dann BaF₂ + BaCO₃ abfiltriert und diese mit Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wurde auf der Nutsche bei 105° getrocknet und gewogen. Mit 50%iger Essigsäure wurde das BaCO₃—BaF₂-Gemisch erwärmt und nach erneuter Zugabe eines gleichen Volumens Alkohol zu der essigsauren Lösung das ungelöste BaF₂ in einem Filtertiegel abfiltriert und dieses erst mit 50%igem und dann reinem Alkohol gewaschen. Das bei 105° getrocknete BaF₂ wurde dann gewogen.

Für die Berechnung der Zusammensetzung der vom Bariumhydroxyd absorbierten Gasmenge genügte die Feststellung der gebildeten BaF₂-Menge; denn sie war äquivalent der COF₂-Menge im Reaktionsgas. Es genügte also, vom Gesamtvolumen des Reaktionsgases das aus der Fluoranalyse ermittelte COF₂-Volumen plus dem als Restgas

bestimmten CF_4 -Volumen abzuziehen, um das Kohlensäurevolumen zu erhalten. Zur Kontrolle wurde trotzdem stets auch die Menge Bariumkarbonat bestimmt, welche aus dem Barytwasser gebildet worden war. Erklärlicherweise waren die daraus berechneten CO_2 -Mengen ein wenig größer als die aus den Fluorwerten berechneten, da das Abfiltrieren der Niederschläge bei der fast kolloidalen Beschaffenheit des BaF_2 viel Zeit in Anspruch nahm, so daß durch das Hinzutreten von Luftkohlensäure die BaCO_3 -Menge etwas zu hoch ausfiel. Wir geben nachstehend das Beispiel für eine unserer Analysen und zwar diejenige zu Versuch 8 der Tabelle.

Gesamtmenge des Reaktionsgases 524 cm^3 reduziertes Volumen. Beim Waschen des Reaktionsgases mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhalten:

$$\text{Restgas: } \text{CF}_4 = 191 \text{ cm}^3; \text{ BaF}_2 + \text{BaCO}_3 = 3,8653 \text{ g.}$$

Nach dem Behandeln mit Essigsäure gewogen: BaF_2 allein $= 1,0652 \text{ g}$; entsprechend $\frac{22400 \cdot 1,0652}{175,4} = 136 \text{ cm}^3 \text{ COF}_2$. Von der Gesamtmenge des Reaktionsgases ($\text{CO}_2 + \text{CF}_4 + \text{COF}_2$) $= 524 \text{ cm}^3$ sind demnach 136 cm^3 Kohlenoxyfluorid und $191 \text{ cm}^3 \text{ CF}_4$ abzuziehen; für CO_2 verbleiben 197 cm^3 .

Kontrolle des CO_2 -Wertes: Gef. $\text{BaCO}_3 : 2,8001 \text{ g}$; entsprechend $\frac{22400 \cdot 2,8001}{187,4} = 335 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Von den $335 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ sind, den 136 cm^3 gebildeten COF_2 entsprechend, $136 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ durch die Hydrolyse des Kohlenoxyfluorids entstanden. Daher haben sich bei der Reaktion vom Ausgangsgemisch nicht umgesetzt:

$$335 - 136 = 199 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \text{ (oben } 197 \text{ cm}^3\text{).}$$

Um den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit festzustellen, wurden bei 1000° zwei Versuche mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchgeführt. Man sieht, daß die größere Geschwindigkeit von 360 cm^3 je Stunde zu einer nur wenig kleineren Gleichgewichtskonstante führt, als diejenige von 50 cm^3 pro Stunde.

Diskussion der Zahlen der Tabelle: Die graphische Zusammenstellung der logarithmischen K_p -Werte zeigt eine recht erhebliche Streuung. Sie ist bei den Versuchen 8 und 9 durch die Reaktion des COF_2 mit dem Pt veranlaßt; weil diese die Menge des COF_2 in dem Reaktionsgas besonders dann merkbar vermindert, wenn das COF_2 aus $\text{CO}_2 + \text{CF}_4$ erst gebildet wird. Bei den anderen Versuchen ist COF_2 das Ausgangsgas, also zunächst immer im Über-

schuß vorhanden und der Einfluß seiner Zerstörung am Katalysator darum geringer. Weitere Fehlerquellen konnte man in einem CF_4 -Gehalt des zur Erzeugung von COF_2 verwendeten Fluors, einem CH_4 -Gehalt des verwendeten CO, und schließlich in der Bildung von CF_4 bei der Darstellung des COF_2 , nach der Gleichung



vermuten. Wir haben uns überzeugt, daß diese Quellen CF_4 keinesfalls in Mengen liefern konnten, welche das Ergebnis über die Grenze der Versuchsfehler hinaus beeinträchtigten.

Zusammenfassung

1. Das von O. RUFF und G. MILTSCHITZKY ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung des COF wird vereinfacht; es gestattet nun in bequemer Weise beliebige Mengen COF_2 herzustellen.
2. Die Reaktion $2 \text{COF}_2 \rightleftharpoons \text{CF}_4 + \text{CO}_2$ wird untersucht und auch ihre Umkehrbarkeit bei höheren Temperaturen bewiesen. Die Reaktion verläuft im Sinne des Kohlenoxyfluoridzerfalls mit negativer Wärmetönung.
3. Für eine quantitative Auswertung reicht die Genauigkeit der in der Tabelle vereinten Zahlen noch nicht aus.

Breslau, Chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1939.

Kristallstruktur und magnetisches Verhalten des metallischen Holmiums

Von HEINRICH BOMMER

Mit einer Abbildung im Text

In einer früheren Mitteilung berichteten W. KLEMM und H. BOMMER¹⁾ über Kristallstruktur und magnetisches Verhalten der Mehrzahl der Metalle der seltenen Erden. Von Holmium stand damals kein Präparat zur Verfügung. Das Institut verdankt Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. W. FEIT ein Holmiumpräparat, das nach seinen Angaben an Fremderden nur 1—2% Dysprosium und einige Zehntel-Prozente Yttrium enthält. Zur Vervollständigung schien es erwünscht, auch für Holmiummetall die kristallographischen und magnetischen Daten festzulegen, obwohl sich diese aus dem Verhalten der Nachbarelemente weitgehend abschätzen lassen.

A. Die Gitterstruktur. Das Verfahren zur Herstellung des Metalls war das gleiche wie früher; über einige Verfeinerungen soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Die Reduktion des wasserfreien Chlorids mit Kalium im Vakuum bei 260° ergab ein lockeres Pulver von Ho + 3 KCl, das ein ausgezeichnetes Röntgendiagramm lieferte. Die Auswertung eines Films zeigt Tabelle 1. Danach kristallisiert Holmium ebenso wie seine Nachbarelemente in einer hexagonal dichten Packung mit den Achsen $a = 3,557 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 5,620 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,580$. Der Atomradius beträgt $r^{[12]} = 1,759$, das Atomvolumen $AV = 18,65 \text{ cm}^3$ und die Dichte $D_R = 8,76$. Mit diesen Konstanten liegt das Holmium genau zwischen Dysprosium und Erbium, so wie es sich auch aus dem bisherigen Verlauf der Atomvolumenkurve der seltenen Erdmetalle ergibt.

Mit dieser Bestimmung der Gitterkonstanten des Holmiums sind nunmehr die Atomvolumina, Dichten usw. aller seltenen Erdmetalle

¹⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138; vgl. auch W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 264; H. BOMMER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 357.

Tabelle 1

Film 1643, Ho + 3 KCl, Stäbchendicke $s = 0,4$ mm, Kameraradius 57,3 mm,
 $\text{Cu}-K_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$, Nickelfilter, 35 kV, 10 mA, Belichtungszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden

Int. beob.	$h \ k \ l$		2 d-s	ϑ			$\sin^2 \vartheta = q \cdot (h^2 + h k + k^2) + r \cdot l^2$
	KCl	Ho		un- korr.	KCl ber.	Ho korr.	
	2 0 0		28,5	14°15'	14°11'		
s		1 0 0	29,0	14°30'		14° 26'	0,06211 1·0,06211
m		0 0 2	31,9	15°57'		15° 53'	0,07488
ststst		1 0 1	33,2	16°36'		16° 32'	0,08098 1·0,06228
	2 2 0		40,7	20°21'	20°17'		
m-st		1 0 2	43,6	21°48'		21° 46'	0,1375 ₃ 1·0,06253
	2 2 2		50,3	25°09'	25°08'		
st		1 1 0	51,3	25°39'		25° 38'	0,1871 ₅ 3·0,06238
st		1 0 3	57,5	28°45'		28° 45'	0,2313 1·0,06246
	4 0 0		58,7	29°21'	29°22'		
ss		2 0 0	59,9	29°57'		29° 57'	0,2492 ₅ 4·0,06231
stst		1 1 2	61,6	30°48'		30° 48'	0,2622 3·0,06240
m-st		2 0 1	62,4	31°12'		31° 12'	0,2684 4·0,06241
(st)	4 2 0	0 0 4	66,5	33°15'	33°15'	Koin. mit	KCl 420
s		2 0 2	69,5	34°45'		34° 45'	0,3249 ₅ 4·0,06247
	4 2 2		73,8	36°54'	36°55'		
sss		1 0 4					
s-m		2 0 3	80,6	40°18'		40° 19'	0,4168 4·0,06246
ss		2 1 0	82,6	41°18'		41° 20'	0,4361 7·0,06230
m-st		2 1 1	84,7	42°21'		42° 24'	0,4548 7·0,06229
	4 4 0		87,7	43°51'	43°54'		
m		1 1 4	88,5	44°15'		44° 18'	0,4880 3·0,06250
ss		2 1 2	91,3	45°39'		45° 42'	0,5121 ₅ 7·0,06245
s		1 0 5	93,5	46°45'		46° 48'	0,5314 1·0,06240
	4 4 2		94,6	47°18'	47°21'		
sss		2 0 4					
ss		3 0 0	96,9	48°27'		48° 31'	0,5613 9·0,06237
(m-st)	6 2 0	2 1 3	101,9	50°57'	(50°50')	51° 02'	0,6045 7·0,06230
s		3 0 2	105,6	52°48'		52° 54'	0,6362 9·0,06236
	6 2 2		108,6	54°18'	54°25'		

$$q = \frac{\lambda^2}{3a} = 0,06240, \quad r = \frac{\lambda^2}{4c^2} = 0,01875,$$

$$a = 3,557 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad c = 5,620 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,580.$$

einschließlich von Skandium und Yttrium bekannt, so daß es nützlich sein dürfte, diese Ergebnisse für alle Elemente noch einmal zusammenzustellen (vgl. Tabelle 2, S. 279).

B. Das magnetische Verhalten. Das magnetische Verhalten des Holmiums festzulegen erschien besonders wünschenswert, als kürzlich M. L. NÉEL¹⁾ auf theoretischem Wege den Gang der Curie-Punkte der Metalle der Yttererden hatte ableiten können. Die Über-

¹⁾ Vgl. z.B. M. L. NÉEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 378.

Tabelle 2¹⁾

Element	Gitter-typus	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Atom-radius f. Ko.-Z. 12	Atom-volumen in cm ³	Dichte
α -Sc ²⁾	hex. P.	3,302	5,245	1,588	1,634	15,01	3,00 ₄
β -Sc ³⁾	kub. flz.	4,532	—	—	1,60	14,1	3,20
Y ^{2,4)}	hex. P.	3,629	5,750	1,585	1,797	19,87	4,47 ₅
α -La ⁵⁾	hex. P.	3,754	6,063	1,613	1,870	22,43	6,19 ₄
β -La	kub. flz.	5,294	—	—	1,872	22,48	6,18 ₉
α -Ce ⁶⁾	hex. P.	3,65	5,96	1,63	1,81	20,7	6,78
β -Ce	kub. flz.	5,140	—	—	1,817	20,58	6,81 ₉
α -Pr ⁷⁾	hex. P.	3,662	5,908	1,613	1,824	20,80	6,77 ₆
β -Pr	kub. flz.	5,151	—	—	1,821	20,71	6,80 ₅
Nd ⁷⁾	hex. P.	3,650	5,890	1,613	1,818	20,60	7,00 ₄
61	—	—	—	—	—	—	—
Sm ⁸⁾	?	—	—	—	—	21,7	6,93
Eu	kub. rz.	4,573	—	—	2,042	29,00	5,24 ₄
Gd	hex. P.	3,622	5,748	1,587	1,794	19,79	7,94 ₈
Tb	hex. P.	3,585	5,664	1,580	1,773	19,11	8,33 ₂
Dy	hex. P.	3,578	5,648	1,579	1,769	18,97	8,56 ₂
Ho	hex. P.	3,557	5,620	1,580	1,759	18,65	8,76 ₄
Er	hex. P.	3,532	5,589	1,582	1,748	18,29	9,16 ₄
Tm	hex. P.	3,523	5,564	1,580	1,742	18,12	9,34 ₆
Yb	kub. flz.	5,468	—	—	1,933	24,76	7,01 ₉
Cp	hex. P.	3,509	5,559	1,584	1,737	17,96	9,74 ₆

einstimmung zwischen den theoretischen und den experimentell von W. KLEMM und H. BOMMER gefundenen Θ -Werten ist recht befriedigend.

Tabelle 3 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen und mindestens drei verschiedenen Feldstärken gemessenen Atomsuszeptibilitäten, die bei Temperaturen oberhalb von 195° abs. feldstärkeunabhängig sind, unterhalb davon mit abnehmender Temperatur immer stärker feldstärkeabhängig werden.

Wie aus Abb. 1, dem $1/\chi - T$ -Diagramm hervorgeht, befolgen die bei höheren Temperaturen gemessenen Suszeptibilitäten das CURIE-

¹⁾ Soweit nicht besonders vermerkt, sind die Werte der Arbeit von W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138 entnommen.

²⁾ H. BOMMER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 357. Eine zeitlich frühere Mitteilung von K. MEISEL stimmt damit überein. Vgl. Anm. ³⁾.

³⁾ K. MEISEL, Naturwiss. **27** (1939), 230.

⁴⁾ Eine Bestimmung von L. L. QUILL, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 59 weicht nicht unerheblich ab.

⁵⁾ L. L. QUILL, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 273.

⁶⁾ A. W. HULL, Physical Rev. **18** (1921), 88.

⁷⁾ Nicht hexagonal-dicht. Vgl. W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 264.

⁸⁾ Die Werte für Samarium wurden pyknometrisch ermittelt. Vgl. H. BOMMER u. E. HOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 268.

Tabelle 3
Suszeptibilitäten von Holmium-Metall

T° abs.	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	Feldstärke Gauss
90	9550	1 560 000	345
	8260	1 350 000	535
	6750	1 100 000	790
	~ 3000	~ 500 000	∞
195	735	120 000	unabhängig
294	417	68 200	"
364	310	50 600	"
428	256	41 800	"
515	200	32 800	"

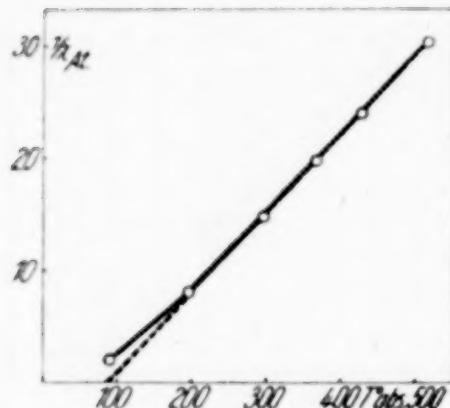


Abb. 1. $1/\chi - T$ -Kurve
für Holmium-Metall

WEISS'sche Gesetz. Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Temperaturachse ergibt sich ein Θ -Wert von +87. Daß dieser Wert mit dem von NÉEL zu +86 abgeleiteten so genau übereinstimmt, ist wohl zufällig. Das Moment der Holmiums in BOHR'schen Magnetonen berechnet sich mit dem Θ -Wert von +87 zu 10,6 Magnetonen; dies ist in Übereinstimmung mit dem Moment, das für das dreiwertige Holmiumion theoretisch zu erwarten war.

Zusammenfassung

1. Holmium kristallisiert in hexagonal dichter Packung mit den Achsen $a = 3,557$ und $c = 5,620$.
2. Die ermittelten Suszeptibilitäten gehorchen der Gleichung $\chi(T - \Theta) = 14030000 \cdot 10^{-6}$. Das daraus berechnete Moment beträgt 10,6 BOHR'sche Magnetonen.

Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. W. FEIT danke ich ganz besonders für die Überlassung von Holmiumoxyd. Herrn Professor Dr. W. KLEMM möchte ich auch an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank für die Überlassung der Institutsmittel und sein förderndes Interesse aussprechen.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1939.

Zur Kenntnis der komplexen Halogenosalze des dreiwertigen Rhodiums

Von JULIUS MEYER und HERMANN KIENITZ¹⁾

Mit 3 Abbildungen im Text

Aus früheren Untersuchungen²⁾ hatte sich ergeben, daß die Struktur verschiedener komplexer Rhodiumsalze und ihr Verhalten noch wenig geklärt ist. Wir haben unsere Versuche in diesem Gebiete daher weiter fortgesetzt.

I. Rhodiumfluoride

Während das wasserfreie Rhodiumfluorid RhF_3 bereits bekannt ist, hat man ein kristallwasserhaltiges, wasserlösliches Fluorid bisher nicht gewinnen können. Wir erhielten es bei der Einwirkung von konzentrierter Flußsäure auf Natriumhexanitritorhodiat $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ auf dem Wasserbade. Beim Eindunsten scheidet sich zuerst Natriumfluorid ab, worauf die gelbe, vorsichtig eingedunstete Lösung im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eine nicht-kristallinische, gelbbräunliche Masse hinterläßt. Auch beim Wiederauflösen und erneutem Eindampfen erhält man diese amorphe, sehr leicht lösliche Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist. Beim Auflösen von Rhodiumhydroxyd in konzentrierter Flußsäure erhält man dieses Produkt ebenfalls; jedoch treten hierbei starke Zersetzungsscheinungen, wohl hydrolytischer Natur ein. Zur Analyse wurde die Substanz in einem Porzellanschiffchen scharf über Kalziumchlorid getrocknet und gewogen. Sie wurde dann in einem Mikrovakuumexsikkator bei $110-115^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz entwässert, wieder gewogen, dann verglüht und im Wasserstoffstrom zu metallischem Rhodium reduziert. Auf Grund der nachstehenden Analysenergebnisse ergibt sich für das wasserhaltige Rhodiumfluorid die Zusammensetzung $\text{RhF}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, dem bei $110-115^\circ$ entwässertem kommt die Zusammensetzung $\text{RhF}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu. Die im Vakuum ge-

¹⁾ D 85.

²⁾ JUL. MEYER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 297; 231 (1937), 372; 232 (1937), 410.

trocknete Substanz enthielt 38,6 und 38,4% Rh und 21,4% F, das als Bleifluoridchlorid bestimmt wurde, während dem Hexahydrat 38,5% Rh und 21,2% F zukommen. Das bei 110—115° getrocknete Rhodiumfluorid enthielt 44,3 und 44,6% Rh und 24,7% F, während dem Tetrahydrat 44,3% Rh und 24,6% F entsprechen.

In der wäßrigen Lösung dieses löslichen Rhodiumfluorids lassen sich die Fluorionen leicht durch Kalziumchlorid nachweisen, und auf Grund der gelben Farbe der Lösung muß man annehmen, daß das Rhodium hier als Hexahydration $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6$ vorliegt, entsprechend dem Auftreten dieses Ions in den gelben Lösungen des Rhodiumnitrats, -sulfats und -chlorids.

Löst man das Rhodiumfluorid in starker Flußsäure auf, so bildet sich eine braune Lösung. Der Farbenumschlag deutet auf die Bildung einer Fluorrhodiumsäure, wahrscheinlich von der Formel H_3RhF_6 hin, die im festen Zustande allerdings bisher nicht erhalten werden konnte, von der wir aber Salze dargestellt haben.

Kaliumhexafluororhodiat K_3RhF_6 . In einer Platinsschale wurde Kaliumhexanitritorhodiat mit überschüssiger konzentrierter Flußsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Entweichen von Stickoxyden sich das Salz zersetzt und eine rotbraune Lösung entsteht. Die Darstellung der Hexachloro- und Hexafluororhodiate durch Zersetzung der Hexanitritosalze gelingt besser als durch Eindampfen äquimolekularer Mengen der Chloride. Bei dieser Darstellung ist eine genaue Einwaage infolge des hygrokopischen Eigenschaften des RCl_3 und RhF_3 nur schwer durchzuführen, und das gesuchte Salz nur schwierig aus einem Überschuß der einen oder der anderen Komponente herauszukristallisieren. Vom Hexanitritorhodiat ausgehend hat man diese Schwierigkeiten nicht. Nach dem Eindampfen kristallisierte im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Kristallmasse aus, die hygrokopisch und in Wasser leicht löslich ist.

Die getrockneten Kristalle enthielten 30,8% Rh und 34,0% F, während dem Salze K_3RhF_6 30,9% Rh und 34,2% F entsprechen.

Rubidiumhexafluororhodiat Rb_3RhF_6 . Dieses Salz wurde in gleicher Weise wie das vorhergehende durch Einwirkung von konzentrierter Flußsäure auf Rubidiumhexanitritorhodiat erhalten. Es bildet kleine rotbraune, prismenförmige Kristalle, die etwas hygrokopisch und im Wasser sehr gut löslich sind.

Sie enthalten 21,6% Rh und 24,2% F, während sich 21,8% Rh und 24,1% F berechnen.

Cäsiumhexafluororhodiat Cs_3RhF_6 . Dieses Salz wurde in gleicher Weise wie die beiden vorhergehenden aus Cäsiumhexanitrito-rhodiat in Form von rotbraunen, etwas hygroskopischen, in Wasser leicht löslichen Kristallen erhalten.

Die Analyse ergab 16,5% Rh und 18,4% F, während sich 16,7% Rh und 18,5% F berechnen.

II. Rhodiumchlorid

Als Ausgangsmaterial diente auch hier ein von W. C. Heraeus bezogenes Rhodiumtrichlorid, dem angenähert die Formel $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zukommt; nach Angabe der Herstellerfirma ist es jedoch kein definiertes Produkt und entspricht keiner bestimmten Formel. Es lag als grobkörnige, rote, stark lichtbrechende Substanz von muscheligem Bruch vor, die unter dem Mikroskop keine Kristallflächen zeigte. Um festzustellen, ob eine amorphe Substanz vorlag, wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme aufgenommen. Auf dem Film zeigten sich nicht die geringsten Spuren von Interferenzringen. Alle Versuche, die Substanz zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Ganz langsames Eindampfen bei niedriger und bei Zimmertemperatur und bei annähernd 100° führten immer wieder zu derselben amorphen Masse. Schließlich wurde versucht, durch Temperiern der Substanz wenigstens kristalline Struktur zu verleihen; sie wurde 4 Wochen lang in einem Trockenschrank auf 95° erhitzt, jede Woche wurde eine Probe röntgenographisch untersucht, ohne daß jedoch Interferenzlinien auftraten. Eine Probe wasserfreien Rhodiumtrichlorids zeigte hingegen einwandfreie Interferenzlinien. Das benutzte wasserhaltige Rhodiumtrichlorid ist also zweifellos als amorph zu betrachten.

Die roten Lösungen des Rhodiumtrichlorids ergaben in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen mit Silbernitrat einen rosaroten Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, je nachdem, ob es sich um eine frisch angesetzte oder um eine gealterte Lösung gehandelt hatte. Wie schon M. DELEPINE festgestellt hatte, entspricht der Niederschlag am besten der Zusammensetzung $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Etwas einheitlicher fiel ein Niederschlag aus, den wir anstatt mit Silbernitrat mit Triäthylendiamino-kobaltinitrat erhielten. Er ist braunrot, feinflockig, setzt sich nur langsam ab und entspricht der Formel $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

In Fortsetzung der Untersuchungen von JULIUS MEYER und M. KAWCZYK¹⁾ und JULIUS MEYER, M. KAWCZYK und K. HOEHNE²⁾

¹⁾ J. MEYER u. M. KAWCZYK, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 297.

²⁾ J. MEYER, M. KAWCZYK u. K. HOEHNE, Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 410.

haben wir dann auch noch die Leitfähigkeit von Rhodiumchlorid-Lösungen gemessen. Anstatt der sonst üblichen telephonischen Nullpunktsanzeigung haben wir als Nullinstrument einen Verstärker mit anschließendem Röhrengleichrichter verwendet; in dem Anodenstromkreis des Gleichrichters lag ein Zeigergalvanometer, das unmittelbar durch Verwendung einer Kompensationsschaltung Symmetrie oder Asymmetrie in der Brücke anzeigte. Die gefundenen Leitfähigkeitswerte sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Konzentr.:	0,1 m	0,01 m	0,001 m	0,0001 m
Rote Lösung				
Bei 0°	24,4	28,2	36,0	39,0
Bei 18°	30,0	35,9	53,2	77,5
Gelbe Lösung				
Bei 0°	32,6	42,1	68,5	137,0
Bei 18°	48,0	59,2	87,3	—

In Übereinstimmung mit den früheren Befunden ist das Rhodiumchlorid in der roten Lösung demnach sehr schwach dissoziiert, in der gelben bei weitem mehr, ist aber gemäß der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration immer noch unter die schwachen Elektrolyte einzureihen.

Außerdem wurde noch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit gemessen, wobei sich ergab, daß sich die Leitfähigkeit gleichlaufend mit der Farbe verändert, um einem konstanten Werte zuzustreben. Bei 18° dauerte die Einstellung des Gleichgewichtes der 0,1-, 0,01- und 0,001-molaren Lösungen 7—10 Tage.

Zur Ermittelung des Molekulargewichtes des gelösten Rhodiumtrichlorids wurde die Gefrierpunktserniedrigung frisch angesetzter Lösungen gemessen. Bei einer Auflösung von 0,783 g $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 15 cm³ Wasser betrug sie bei der ersten Messung 0,315°, bei einer zweiten Messung wurde fast der gleiche Wert gefunden und bei einer dritten, die erst nach 2 Stunden erfolgte, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,410°. Die Lösung hatte sich also trotz der hohen Konzentration schon merklich umgesetzt. Auf Grund der ersten Messung errechnet sich für den gelösten Stoff das Molekulargewicht 246, auf Grund der dritten Messung ein solches von 189. Für eine gelbe Lösung von der Konzentration 0,02 m ergab sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,099°, was einem Molekulargewicht von 78 entspricht.

Für ein Salz $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ berechnet sich das Molekulargewicht 264, während 246 gefunden wurde; dem Hexaquo-rhodium-trichlorid, das in verdünnter Lösung in die Ionen $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^-$ zerfallen ist, kommt das Molekulargewicht 79 zu, während 78 gefunden wurde.

Die Messungen der Absorption von Rhodiumchlorid-Lösungen wurde im Sichtbaren mit einem Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS durchgeführt, im Ultravioletten durch Aufnahme der Spektren mit einem Quarzspektrographen. Letztere Aufnahmen wurden allerdings nicht quantitativ ausgewertet, da sich schon im Sichtbaren

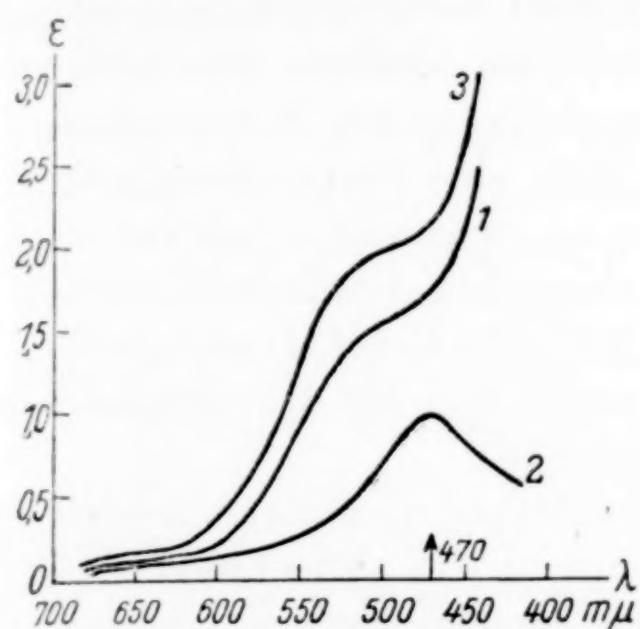


Abb. 1. Absorptionskurven des RhCl_3
in Wasser und Azeton

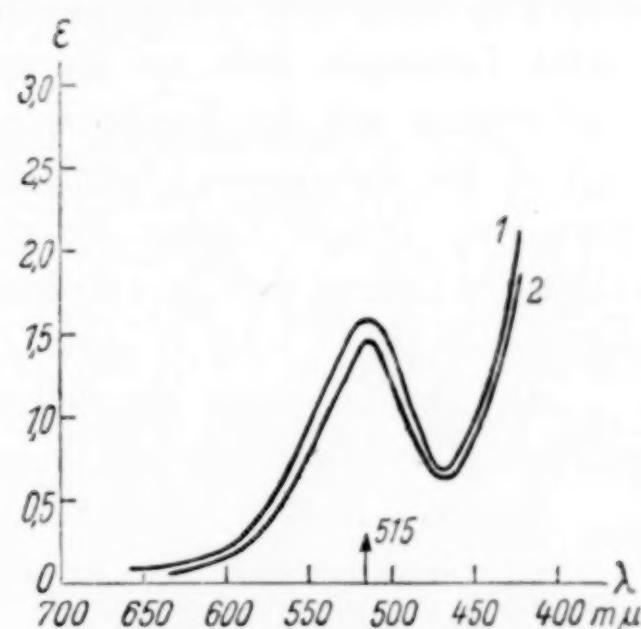


Abb. 2. Absorptionskurven des RhCl_3
in Salzsäure

genügend sicheres Material für die vorliegenden Zwecke gewinnen ließ. Die Konzentration der Lösungen war 0,01 m, die Dicke der absorbierenden Schicht betrug 1 cm.

In den Abb. 1 und 2 sind die Absorptionsspektren von Rhodiumchlorid in Wasser, Azeton und Salzsäure wiedergegeben. S. M. KARIM und R. SAMUEL¹⁾ haben das Absorptionsspektrum des Rhodium-trichlorids in dem Bereich von 320—440 mμ gemessen, ohne allerdings anzugeben, ob es sich bei ihren Messungen um eine frisch angesetzte oder um eine gealterte Lösung handelt. Kurve 1 in Abb. 1 gibt dem Verlauf der Absorption einer frisch angesetzten Rhodiumtrichlorid-Lösung in Wasser, Kurve 3 in Azeton wieder. Der Verlauf der Absorptionskurve der Azetonlösung ändert sich auch nach längerem Stehen fast gar nicht; die wäßrige Lösung

¹⁾ S. M. KARIM u. R. SAMUEL, Bull. Acad. Sci. United Provinces Agra Oudh Allahabad, India 3 (1933/34), 157.

hingegen verändert sich aber schon während der Messung so stark, daß nur sehr schwer reproduzierbare Werte zu erhalten sind. In einem Falle, als RhCl_3 mit der entsprechenden Menge Wasser unmittelbar in der Absorptionsküvette gelöst wurde, deckte sich das Absorptionsspektrum fast vollständig mit dem des in Azeton gelösten Rhodiumtrichlorids. Schon nach kurzer Zeit aber nahm es einen Zwischenwert zwischen den Kurven 2 und 3 ein; letztere gibt den Absorptionsverlauf des gelben RhCl_3 wieder. Abb. 2 stellt das Absorptionsspektrum des RhCl_3 in konzentrierter Salzsäure (Kurve 1) und das einer wäßrigen Kalium-pentachloro-aquo-rhodiatlösung (Kurve 2) dar. Der völlig gleiche Verlauf der Absorption in diesen beiden Lösungen läßt auf ein gleiches Ion schließen und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. GRUBE und H. AUTENRIETH¹⁾ liegt in der salzauren Lösung des RhCl_3 eine Pentachloro-rhodiumsäure vor. Diesen beiden Forschern ist es gelungen, aus der stark salzauren Lösung tiefrote, sehr hygrokopische Kristalle der Zusammensetzung $\text{H}_2[\text{RhCl}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ abzuscheiden.

Auf Grund dieser Ergebnisse ergibt sich für den Zustand des gelösten Rhodiumtrichlorids folgendes Bild:

Das Salz liegt in Lösung in zwei Hauptformen vor: frisch gelöst in einer roten Lösung, die beim Stehen in eine gelbe übergeht. Die gelbe Form läßt sich nicht in fester Form abscheiden. Allerdings geben A. PICCINI und L. MARINO²⁾ an, sie hätten gelbe Kristalle erhalten, zeigen aber nicht den Weg auf, den sie eingeschlagen haben.

Die Werte der Leitfähigkeit der roten Trichloridlösung lassen zwei Möglichkeiten für dessen Zustand zu. Entweder liegt undissoziertes $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ oder $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{RhCl}_6]$ vor. Gegen die Annahme der zweiten Verbindung spricht das geringe Leitvermögen der Lösung, das mit dem scheinbaren Molekulargewichte 246 im Widerspruch steht, das auf eine vollständige Dissoziation des angenommenen Salzes schließen läßt. Außerdem hätte sich die in dem Absorptionsspektrum für RhCl_6 -Ionen charakteristische Bande bei $495 \mu\text{m}$ zeigen müssen, und die Absorptionskurve müßte wenigstens annähernd die Superposition der Kurven von $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]$ - und $[\text{RhCl}_6]$ -Ionen sein. Auf Grund dieser Tatsachen erscheint diese Annahme über die Struktur der roten Form des Rhodiumtrichlorids nicht richtig zu sein.

¹⁾ G. GRUBE u. H. AUTENRIETH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 884.

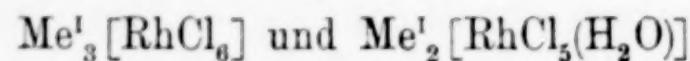
²⁾ A. PICCINI u. L. MARINO, Z. anorg. Chem. **27** (1901), 63.

Die andere Möglichkeit, undissoziiertes $[RhCl_3(H_2O)_3]$ anzunehmen, steht mit der Molekulargewichtsbestimmung nicht im Widerspruch; die schnelle Abnahme des Molekulargewichtes, die oben erwähnt wurde, läßt wie die Abnahme der Leitfähigkeit und wie die schnelle Veränderung des Absorptionsverlaufes auf eine starke Unbeständigkeit schließen. Diese Unbeständigkeit erklärt auch, daß die Leitfähigkeit für das als undissoziiert angenommene Rhodiumtrichlorid nicht noch kleiner gefunden wurde. Die gute Löslichkeit des Salzes in organischen Lösungsmitteln spricht auch sehr für eine undissozierte Verbindung. Diese geht dann unter dem Einflusse des Wassers in die von GRUBE und AUTENRIETH angegebene Trichloro-trihydroxorhodiumsäure $H_3[RhCl_3(OH)_3]$ über.

Die amorphe Struktur des Rhodiumtrichlorids in fester Form läßt sich vom undissozierten Rhodiumchlorid ausgehend so erklären, daß die Komplexbindungs Kräfte des Rhodiums in dieser Verbindung noch nicht abgesättigt sind; bei genügend großer Konzentration assoziieren sich die Moleküle, wahrscheinlich aber sehr unregelmäßig, und infolge der Assoziation und der damit bedingten hohen Viskosität der Lösung kann ein Ordnungseffekt nicht mehr zur Geltung kommen, so daß das Rhodiumtrichlorid amorph eindunsten muß. Löst man das feste Rhodiumtrichlorid in Wasser auf, so beobachtet man nicht wie bei anderen löslichen Substanzen ein allmähliches Inlösungen gehen, sondern die Substanz scheint sich zunächst gar nicht zu lösen, verfärbt sich auf der Oberfläche von schwarzrotbraun nach ziegelrot, zerfällt in verschieden große, unregelmäßig geformte Teilchen, die allmählich schmierig werden und sich nun erst als viskose Tröpfchen allmählich lösen. Bei diesem Vorgang kann man annehmen, daß die Molekülassoziationen unter der Einwirkung des Wassers langsam abgebaut werden, ein Vorgang, der in Wasser anscheinend erheblich schneller als in Azeton und Alkohol vor sich geht. Die nun vorliegenden undissozierten Rhodiumchlorid-Moleküle werden unter der Einwirkung des Wassers bald in die Trichloro-trihydroxorhodiumsäure übergeführt, die nun ihrerseits langsam infolge weitergehender Hydrolyse in die gelbe Form übergeht. Diese ist als ein Hexaquo-rhodiumchlorid anzusprechen.

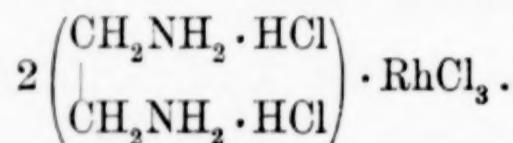
Beim Rhodiumtrifluorid war die gelbe Form die in Lösung einzige beständige, beim Rhodiumtrichlorid liegen beide Formen nebeneinander vor, und beim Rhodiumtribromid scheint im wesentlichen nur die rote Form aufzutreten.

Rodiumtrichlorid hat große Neigung sich mit Chloriden zu Komplexsalzen der Zusammensetzung

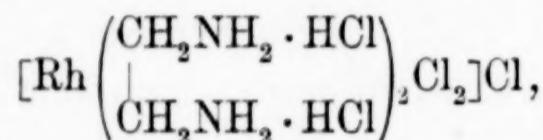


zusammenzulagern, von denen bereits eine größere Anzahl bekannt ist. Von den Pentachlororhodiaten haben wir die des Magnesiums, Kalziums, Strontiums und Bariums neu als tiefrote, feine, prismenförmige Kristalle erhalten. Sie werden durch Eindunsten äquimolekularer Mengen der Chloride erhalten, sind leicht löslich und etwas hygroskopisch.

Von den zahlreichen Hexachloro-rhodiaten interessierten die Diäthylen-diamin-Verbindungen von der Zusammensetzung



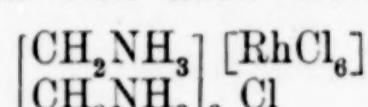
A. WERNER¹⁾ schlug für diese Salze die Konstitutionsformel vor:



ohne allerdings einen Beweis für diese Anordnung zu erbringen. JUL. MEYER und Mitarbeiter halten diese Konstitution für unrichtig und kommen auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und der Titration des ionogen gebundenen Chlors zu der Auffassung, daß es sich bei diesen Verbindungen um Doppelsalze aus nicht-ionisiertem Rhodiumtrichlorid und Ammoniumbase-hydrochlorid handele.

Die Annahme, daß es sich um Heptachloro-rhodiate handele, die z. B. dem Ammoniumheptafluoro-zirkonat $[\text{NH}_4]_3[\text{ZrF}_7]$ entsprechen, ist schon von A. WERNER zurückgewiesen und O. HASSEL und H. MARK²⁾ haben auf Grund von Röntgendiagrammen zeigen können, daß die ungewöhnliche Koordinationszahl 7 des Zirkons in dieser Verbindung nicht vorliegt, sondern daß ein Ammoniumhexafluorozirkonatgitter in ein Ammoniumfluoridgitter eingebaut ist, dem Salze also entsprechender Gitterstruktur die Formel $[\text{NH}_4]_3 \frac{[\text{ZrF}_6]}{\text{F}}$ zukommt.

In gleicher Weise lassen sich auch die Heptachloro-rhodiate als



schreiben. Vielleicht lassen sich auch die vielen siebenzähligen Komplexe des Rutheniums in gleicher Weise erklären.

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen, 3. Aufl. S. 227.

²⁾ O. HASSEL u. H. MARK, Z. Physik 27 (1924), 89.

Im Gegensatz zu HASSEL und MARK kommen G. C. HAMPSON und L. PAULING¹⁾ bei einer jüngst veröffentlichten röntgenographischen Untersuchung des $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ und K_3ZrF_7 und J. L. HOARD²⁾ bei einer Untersuchung von Heptafluoro-niobaten und -tantalaten zu dem Schluß, daß in diesen Salzen doch siebenzählige Komplexe $[\text{ZrF}_7]^{m-}$, $[\text{NbF}_7]^{m-}$ und $[\text{TaF}_7]^{m-}$ vorliegen. Eine weitere Untersuchung zur Bestätigung dieser Ergebnisse wäre sehr wünschenswert.

Der Nachweis unserer Auffassung soll im folgenden durch die Auswertung der Absorptionsspektren entsprechender Rhodiumsalze erbracht werden. In Abb. 3 sind die Absorptionsspektren einer m/100-Kaliumhexachloro-rhodiatlösung (Kurve 1), einer etwa m/200-Lösung des Methylammoniumsalzes und einer gesättigten Lösung des Äthylendiammoniumsalzes wiedergegeben. In allen drei Lösungen liegt ein Hexa-chloro-rhodiat-Ion vor, für das 2 Banden, die eine bei $495 \text{ m}\mu$ und eine in ultraviolettem bei etwa $390 \text{ m}\mu$ charakteristisch sind. Da die Aufnahmen im Ultravioletten nicht quantitativ ausgewertet wurden, wurde von einer Wiedergabe der Bande bei $390 \text{ m}\mu$ abgesehen. Von R. SAMUEL und A. R. R. DESPANDE³⁾ ist das Absorptionsspektrum von Natrium-hexachloro-rhodiat gemessen worden, besonders die Werte im Ultravioletten sind genau bestimmt. Außer dem schon angegebenen Absorptionsmaximum bei etwa $390 \text{ m}\mu$ wurde keine Bande mehr bestimmt, lediglich zeigt die Absorptionskurve bei 275 bis $280 \text{ m}\mu$ einen Wendepunkt und steigt bei $250 \text{ m}\mu$ sehr stark zu kontinuierlicher Absorption an.

Durch die Absorptionsmessungen ist erwiesen, daß das Methylammonium- und das Äthylendiammoniumsalz keine Doppelsalze sind, auch nicht die von A. WERNER vorgeschlagene Konstitution haben, sondern gemäß der oben wiedergegebenen Formeln als Hexachloro-rhodiat-chloride aufgefaßt werden müssen. Dieses Ergebnis scheint

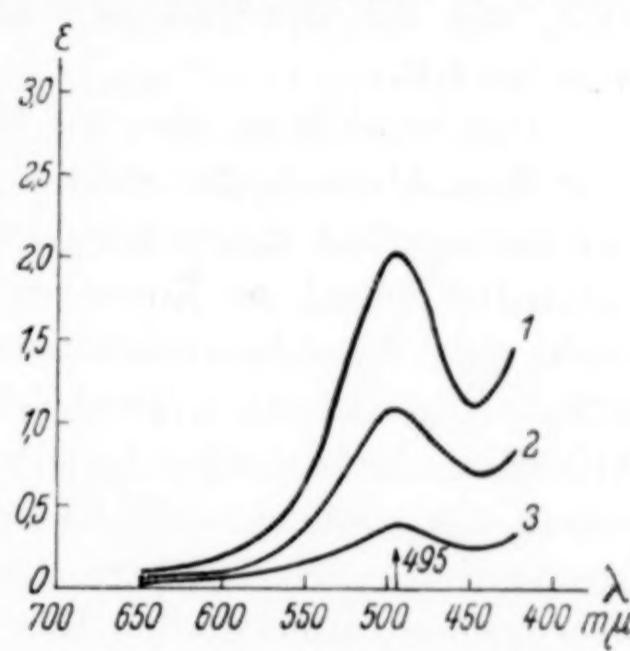


Abb. 3. Absorptionskurven von Hexachlororhodiatlösungen

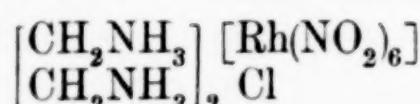
¹⁾ G. C. HAMPSON u. L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 2702.

²⁾ J. L. HOARD, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 1252.

³⁾ R. SAMUEL u. A. R. R. DESPANDE, Z. Physik **80** (1933), 395.

im Widerspruch zu der Arbeit von JUL. MEYER und M. KAWCZYK¹⁾ zu stehen, nach der diese beiden Verbindungen vier ionisierbare Chlor-ionen aufweisen. Bei der von ihnen durchgeführten Titration mit Silbernitrat ist aber einmal das ionisierbare Chlor als Silberchlorid erfaßt und außerdem der Komplex $[\text{RhCl}_6]^{4-}$, der mit Silber-Ionen einen rosenroten Niederschlag $\text{Ag}_3[\text{RhCl}_6]$ gibt; es ist dies der bei der Titration entstehenden Fällung auch schon anzusehen, die niemals weiß ist (AgCl), sondern immer rosarot gefärbt ist. Hierauf wies übrigens auch schon O. v. FRÄNKEL²⁾ hin, daß nämlich beim Versetzen einer Lösung dieser Salze nicht Silberchlorid allein ausfällt, was nur der Fall sein kann, wenn es sich um ein Doppelsalz handelt.

Das letzte Wort über die Konstitution der Heptachlororhodiato-, bzw. Hexachloro-rhodiat-chloride wird man erst sagen können, wenn der Gitteraufbau dieser Salze feststeht. Um aber noch einen experimentellen Beitrag zur Konstitution dieser Salze zu liefern, wurde versucht, ein Äthylendiammonium-hexanitrito-rhodiatchlorid darzustellen. 2 Mole Äthylendiaminhydrochlorid wurden in Wasser gelöst und 1 Mol Silberhexanitrito-rhodiat $\text{Ag}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ zugegeben; nach einem Tage wurde das gebildete Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat über konzentrierte Schwefelsäure eingeengt. Aus der Lösung schieden sich farblose, nadelförmige Kristalle ab, die leicht löslich sind, und denen nach der Analyse die Zusammensetzung



zukommt. Diese Verbindung ist also den oben besprochenen Hexachlororhodiatchloriden im Bau an die Seite zu stellen. Bei der Analyse wurden 19,2% Rh und 25,8% N gefunden, während sich für die oben gegebene Formel 19,1% Rh und 25,9% N berechnen.

III. Rhodiumbromide

Versuche, wasserfreies Rhodiumbromid durch Überleiten von Bromdampf über glühendes Rhodium zu gewinnen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, wie auch schon GUTBIER und HÜTTLINGER³⁾ gefunden haben. Es wurde stets weniger Brom aufgenommen als der Verbindung RhBr_3 entspricht. Wasserhaltiges Rhodiumtribromid erhielten wir nach GOLUBKIN⁴⁾ durch Auflösen von Rhodiumhydroxyd

¹⁾ JUL. MEYER u. M. KAWCZYK, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 222.

²⁾ O. v. FRÄNKEL, Mh. Chem. **35** (1914), 119.

³⁾ A. GUTBIER u. A. HÜTTLINGER, Z. anorg. Chem. **95** (1916), 249.

⁴⁾ G. GOLUBKIN, Bull. Soc. chim. Belgique **24** (1911), 388.

in etwas mehr als der berechneten Menge Bromwasserstoff. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne eingedampft, in der 10 fachen Menge Wasser wieder gelöst und nach dem Filtrieren von neuem eingedampft. Die zurückbleibende Masse war ein Rhodiumtribromid, das noch bis 1% durch HBr verunreinigt war. Nach mehrmaligem Auflösen in wenig Wasser, Verdampfen auf dem Wasserbade und im Vakuumexsikkator blieb eine schwarze Masse zurück, die in dünnen Schichten und an den Ecken dunkelrot durchschimmerte. Bei der Analyse wurden 27,1% Rh und 63,5% Br gefunden, während einer Verbindung $\text{RhBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung 27,2% Rh und 63,5% Br zukommt.

Im kristallinischen Zustande konnte das Tribromid ebensowenig wie das Trichlorid erhalten werden. Es unterscheidet sich vom Chlorid dadurch, daß es entweder gar nicht oder nicht so auffallend in zwei verschiedenen gefärbten Modifikationen vorkommt.

IV. Rhodiumtrijodide

Wasserfreies Rhodiumtrijodid erhält man nach CLAUS, JÖRGENSEN und nach GOLUBKIN durch Einwirkung von Kaliumjodid auf eine Lösung von Rhodiumtrichlorid als schwarzen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen der Zusammensetzung RhJ_3 entspricht. Bei der Analyse wurden 21,40% Rh gefunden, während sich 21,35% Rh berechneten.

Eine wasserlösliche Form des Rhodiumtrijodids haben wir nicht darstellen können. In seinem Verhalten fällt das Rhodiumtrijodid aus der Reihe der anderen Rhodiumtrihalogenide heraus, da man bei Nichtexistenz eines wasserunlöslichen Rhodiumtribromides nicht ein wasserunlösliches Jodid erwarten konnte. Eine genaue Prüfung des Molekülaufbaues macht Schwierigkeiten, da es z. B. nicht möglich ist, das Molekulargewicht der Verbindung zu bestimmen. Es besteht die Möglichkeit, daß es wie andere Jodide autokomplex ist.

V. Komplexsalze des dreiwertigen Rhodiums

Triazidosalze. Während man bei der Einwirkung von Äthylen-diamin und entsprechenden zweisäurigen Basen auf Rhodiumsalze meistens komplexe Salze vom Typus $[\text{RhA}_6]\text{X}_3$ erhält, gelang es uns bei der Umsetzung mit einsäurigen Basen Rhodiumtriamin-salze zu gewinnen. Erhitzt man 1 g Rhodiumtrichlorid mit etwa 2 g Äthylamin 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und dampft langsam das überschüssige Äthylamin mit dem Wasser ab, so scheidet sich eine

rotbraune, kristalline Masse ab, die nach dem Umkristallisieren wenig in Wasser, gut in Äthylamin und anderen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Nicht bei jedem Versuche entstanden einwandfreie Kristalle, häufig bildeten sich unerfreuliche Schmieren. Die Analyse ergab 11,9% N, während sich 12,2% berechnen. Es liegt also das Triäthylamin-rhodiumtrichlorid $[Rh(C_2H_5\cdot NH_2)_3Cl_3]$ vor.

Erhitzt man Rhodiumtrichlorid mit einem Überschuß von Anilin am Rückflußkühler und gibt zu der erkalteten braunen Lösung Äther, so scheidet sich ein braungelber feinkristalliner Niederschlag ab, der nur schwer in Wasser, gut in Anilin löslich ist. Er enthält 8,5% N, während sich für das Trianilino-rhodiumtrichlorid $[Rh(C_6H_5\cdot NH_2)_3Cl_3]$ 8,7% N berechnet.

Erhitzt man 1 g Kaliumhexarhodanato-rhodiat mit der zweibis dreifachen Menge Pyridin am Rückflußkühler, so scheiden sich nach 4 Stunden aus der gelben Lösung gelbe Blättchen aus, deren Menge man durch langsames Zugeben von Wasser noch erhöhen kann. Es liegt das Tripyridino-rhodiumtrirhodanid vor. Bei der Analyse wurden 42,0% C, 2,9% H und 16,3% N gefunden, während sich 42,0% C, 2,9% H und 16,4% N berechnen.

Diazidosalze. Die Rhodiumsalze vom Typus $[RhA_4B_2]B$ besitzen erhebliches theoretisches Interesse, da sie entsprechend den Chrom- und Kobaltsalzen in zwei isomeren Formen auftreten müssen. Indessen ist es bisher noch nicht gelungen, die cis- und trans-Konfigurationen nebeneinander darzustellen. Bei unseren Versuchen gingen wir von dem Tetra-pyridino-dichloro-rhodiumchlorid aus, das wir nach dem Verfahren von S. M. JÖRGENSEN¹⁾ darstellten.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumjodid $[Rhp_4Cl_2]J \cdot 6H_2O$. Versetzt man eine Lösung des Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorids mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung, so scheiden sich bald kleine orangegelbe Kristalle ab. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich und enthalten 14,1% Rh und 7,7% N, während der oben angegebenen Formel 14,2% Rh und 7,7% N entsprechen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumhydrosulfat $[Rhp_4Cl_2]HSO_4 \cdot 6H_2O$. Eine konzentrierte Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Nach einiger Zeit scheiden sich feine, gelbe Kristallblättchen ab, die abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet wurden. In Wasser ist dieses Hydrosulfat mäßig löslich. Bei der Analyse wurden 14,7% Rh

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. 27 (1883), 447.

und 8,3% N gefunden, während sich 14,8% Rh und 8,1% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumperchlorat [$\text{Rh}(\text{py}_4\text{Cl}_2)\text{ClO}_4$. Aus einer konzentrierten Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids scheidet sich beim Zugeben einer konzentrierten Kaliumperchlorat-Lösung ein feinkristalliner, gelber Niederschlag ab, der in Wasser recht wenig löslich ist. Er wurde abfiltriert und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse wurden 17,3% Rh und 9,4% N gefunden, während sich 17,5% Rh und 9,5% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumnitrat [$\text{Rh}(\text{py}_4\text{Cl}_2)\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ein wasserfreies Nitrat ist schon von JÖRGENSEN beschrieben worden. Wir erhielten aus einer mäßig konzentrierten Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids auf Zusatz von halbkonzentrierter Salpetersäure einen gelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen, prismatischen Kriställchen besteht. Dieses Nitrat ist in Wasser mäßig löslich, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und enthält 6 Moleküle Kristallwasser. Bei der Analyse wurden 15,5% Rh und 10,4% N gefunden, während sich 15,6% Rh und 10,6% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumrhodanid [$\text{Rh}(\text{py}_4\text{Cl}_2)\text{SCN}$. Aus einer Lösung von Tetrapyridino-dichlorochlorid scheidet sich bei Zusatz einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung ein goldgelber, wenig kristallin aussehender Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Er wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und enthielt 18,7% Rh und 12,8% N, während sich für die angegebene Formel 18,8% Rh und 12,8% N berechnet.

Wie P. POULENC¹⁾ gefunden hat, tritt das Tetrapyridino-dibromorhodiumbromid in einer gelben und in einer orangefarbenen Modifikation auf, die er aber nicht als isomer betrachtet, sondern denen wohl die cis-Konfiguration zuzuschreiben ist. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch durch ihre verschiedene Löslichkeit und durch verschiedene DEBYE-SCHERRER-Diagramme. Wir haben beide Modifikationen als Ausgangsmaterial benutzt und es ergibt sich auch aus unseren Versuchen keine Hindeutung für die chemische Isomerie der erhaltenen Stoffe.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumchlorid [$\text{Rh}(\text{py}_4\text{Br}_2)\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Eine konzentrierte Lösung des gelben und des orangefarbenen Dibromobromids wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt,

¹⁾ P. POULENC, Ann. Chim. (11) 4 (1935), 652.

wobei in beiden Fällen nach kurzer Zeit ein feinkristalliner Niederschlag ausfiel, der im ersten Falle goldgelb und löslich in Wasser, im zweiten Falle orangefarben und schlecht löslich in Wasser war. Beide Salze hatten die gleiche Zusammensetzung mit 14,3 und 14,4% Rh und 7,7 und 7,7% N, während sich für das oben genannte Salz 14,2% Rh und 7,8% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumjodid $[\text{Rhy}_4\text{Br}_2]\text{J} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beim Versetzen der Lösungen des Dibromobromids mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure fielen nach kurzer Zeit feinkristallinische, in Wasser fast unlösliche Niederschläge von gelboranger Farbe aus. Sie enthielten 12,6 und 12,4% Rh und 6,7 und 6,9% N, während sich 12,6% Rh und 6,9% N berechnen.

Tetrapyridino - dibromo - rhodiumnitrat $[\text{Rhy}_4\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ein wasserfreies Dibromonitrat ist bereits von POULENC beschrieben. Wir erhielten dagegen beim Versetzen des Dibromobromids mit konzentrierter Salpetersäure das Hexahydrat als goldgelben bzw. gelb-orangefarbenen wenig löslichen, feinkristallinen Niederschlag. Beide Salze haben dieselbe Zusammensetzung mit 13,7 und 13,6% Rh und 9,4 und 9,3% N, während sich für das Hexahydrat 13,8% Rh und 9,4% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumhydrosulfat $[\text{Rhy}_4\text{Br}_2]\text{HSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Eine konzentrierte Lösung der Dibromobromide wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf sich in beiden Fällen goldgelbe Kristallblättchen abscheiden, die in Wasser löslich sind und aus verdünnter Schwefelsäure gut umkristallisiert werden können. Beide Modifikationen haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 13,3 und 13,2% Rh und 7,0 und 7,1% N, während sich 13,2% Rh und 7,1% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumrhodanid $[\text{Rhy}_4\text{Br}_2]\text{SCN}$. Eine konzentrierte Lösung des gelben Dibromobromids wurde mit einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung versetzt, worauf ein allmählich kristallin werdender, orange-gelber Niederschlag ausfiel, der in Wasser schlecht löslich ist. Er enthält 16,3% Rh und 11,0% N, während sich 16,2% Rh und 11,0% N berechnen.

Tetrapyridino - dibromo - rhodiumperchlorat $[\text{Rhy}_4\text{Br}_2]\text{ClO}_4$. Fügt man zu einer Lösung des gelben Dibromobromids eine Lösung von Kaliumperchlorat, so scheidet sich ein goldgelber kristalliner Niederschlag aus, der in Wasser wenig löslich ist. Er enthält 15,3% Rh und 8,4% N, während sich 15,2% Rh und 18,3% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumdithionat $[\text{Rhp}_{\text{Py}_4}\text{Br}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. Eine konzentrierte Lösung des gelben Dibromobromids wird mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdithionat versetzt, worauf sich goldgelbe Schüppchen ausscheiden, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 15,8% Rh und 8,6% N, während sich aus der oben angegebenen Formel 15,6% Rh und 8,5% N berechnen.

Da Tetrammindiacidosalze des Rhodiums bereits bekannt sind, wollten wir auch die entsprechenden Dienosalze darstellen. Da es sich gezeigt hatte, daß Äthylendiamin aus den Tetrapyridinosalzen schon in der Kälte Pyridin frei macht, so wurden 0,53 g Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorid mit 0,16 g Äthylendiamin-hydrat (1:2 Mol) innig gemischt, wobei sich eine Paste bildete, die in einem Tiegelchen so lange auf 110—120° erhitzt wurde, bis sie nicht mehr nach Pyridin roch. Die bröcklige kristalline Masse wird in Wasser gelöst, abfiltriert, und über konzentrierte Schwefelsäure eingedunstet. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach einiger Zeit zuerst orangegelbe und später gelbe Kristalle ab, die beide getrennt werden. Es ergab sich, daß die orangegelben Kristalle Äthylendiamin-dipyridino-dichloro-rhodiumchlorid, die gelben Diäthylendiamin-pyridino-chlororhodiumchlorid sind. Die Darstellung des gesuchten Diäthylendiamin-dichloro-rhodiumchlorids war nicht geeglückt. Auch Veränderungen der Reaktionsbedingungen führten nicht zum Ziel. Die Schwierigkeit der Überführung des Tetrapyridinosalzes in das Dienosalz macht den Schluß wahrscheinlich, daß das Tetrapyridinosalz in der cis-Form vorliegt. Weiterhin nehmen wir an, daß das daraus gewonnene Äthylendiamin-dipyridino-dichlorosalz in der trans-Form, das Dien-pyridino-chlorosalz in der cis-Form vorliegt. Letzteres Salz müßte, da es in zwei spiegelbildlichen Formen möglich ist, ein Razemat darstellen, das sich in die beiden optischen Antipoden spalten lassen muß. Indessen ist uns die Spaltung bisher nicht geeglückt.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumchlorid $[\text{Rhenp}_{\text{Py}_2}\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits geschildert worden. Man reinigt das gelbe Kristallpulver durch Umkristallisieren aus schwach salzaurem Wasser und erhält schöne, 0,5 cm lange, gelbe Kristallnadeln, die an der Luft einigermaßen beständig sind, im Exsikkator aber schnell zum wasserfreien Salze verwittern. Bei der Analyse wurden 21,3% Rh, 29,7% C, 4,9% H und 11,7% N gefunden, während sich 21,4% Rh, 29,9% C, 5,0% H und 11,6% N berechnen. Durch Silbernitrat wurde 1 Chlorion = 7,4% Cl ausgefällt, während sich 7,5% Cl berechnen.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumbromid $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorides wurde langsam eine konzentrierte KBr-Lösung getropft. Nach einiger Zeit scheiden sich feine, gelbe Nadelchen aus, die in Wasser mäßig löslich sind. Beim Aufbewahren im Exsikkator verwittern sie allmählich. Die Analyse ergab 20,8% Rh und 11,2% N, während sich 20,9% Rh und 11,4% N berechnen.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumjodid $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorides Kaliumjodid-Lösung tropfenweise zu, so scheidet sich sofort ein hellgelber feinkristalliner Niederschlag aus, der etwas größer wird, wenn man in großer Verdünnung arbeitet. Das Jodid ist in Wasser sehr schlecht löslich. Die Analyse ergab 18,9% Rh und 10,3% N, während sich 19,0% Rh und 10,3% N berechnen.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumdithionat $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beim Versetzen einer Lösung des Chlorides mit einer konzentrierten Natriumdithionat-Lösung scheiden sich alsbald hellgelbe rautenförmige Blättchen ab, die in Wasser mäßig löslich sind. Bei der Analyse ergaben sie 19,6% Rh und 10,6% N in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumrhodanid $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]\text{SCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids wird langsam eine konzentrierte Lösung von Kaliumrhodanid getropft. Bald kristallisieren hellgelbe seidenglänzende Blättchen aus, die abfiltriert und an der Luft getrocknet werden. In Wasser ist das Rhodanid gut löslich. Es enthält nach der Analyse 20,4% Rh und 14,0% N, während sich 20,4% Rh und 13,9% N berechnen.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumhexachloro-platinat $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]_2\text{PtCl}_6$, erhält man als einen sehr feinkristallinen, hellerorangegegelben Niederschlag beim Zusammengießen von Platinchlorwasserstoffsäure mit einem löslichen Salze des Dien-dipyridino-dichloro-Komplexes.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumbichromat $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt als feinkristalliner, gelber Niederschlag beim Hinzufügen von Kaliumbichromat-Lösung zum Dien-chlorid aus.

Äthylendiamino - dipyridino - dichloro - rhodiumnitrat $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids gibt man tropfenweise konzentrierte Salpetersäure. Es scheidet sich bald ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Das so entstandene Nitrat ist in

Wasser gut löslich und enthält in Übereinstimmung mit der oben gegebenen Formel 21,8% Rh und 14,8% N.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumperchlorat $[\text{Rhenpy}_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ wird aus einer Lösung des Dien-chlorids durch konzentrierte Kaliumperchloratlösung als schwerlösliches, goldgelbes Perchlorat ausgefällt.

Bei der Einwirkung von Äthylendiaminhydrat auf Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorid war neben der Bildung von Äthylendiamino-dipyridino-dichlorosalzen auch die Bildung des Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumchlorids $[\text{Rhen}_2\text{pyCl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden. Durch langsames Auskristallisieren konnten schöne, große bis 0,5 cm lange Kristalle dieses Salzes gezüchtet werden. Es sind hellgelbe sechsseitige Prismen, die dem monoklinen System angehören. In Wasser sind sie leicht löslich, in Alkohol nicht. Beim Liegen an der Luft verwittern sie nicht. Bei der Analyse ergaben sie 22,9% Rh, 15,8% N, 24,7% C und 5,6% H, während sich 23,2% Rh, 15,8% N, 24,3% C und 5,6% H berechnen. Außer diesem Dihydrat konnte aus stark salzsaurer Lösung auch ein wasserfreies Salz gewonnen werden, das sich in glänzenden, kleinen, hellgelben, prismenförmigen Kristallen ausschied. Es enthielt 25,2% Rh, 17,3% N, 26,5% C und 5,4% H, während sich 25,2% Rh, 17,2% N, 26,5% C und 5,2% H berechnen. Aus diesem Chloride wurden durch einfache Umsetzung mehrere andere Salze dieses Komplexes dargestellt.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumjodid $[\text{Rhen}_2\text{pyCl}]\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Auf Zusatz einer Kaliumjodid-Lösung zur Lösung des Chlorides schieden sich hellgelbe, kleine Kriställchen in Form sechsseitiger Sterne ab, die zu etwa 1 mm großen, rautenförmigen Kristallen wuchsen. Sie sind in Wasser wenig löslich. Sie enthalten 16,3% Rh und 11,6% N, während sich 16,4% Rh und 16,7% N berechnen.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumrhodanid $[\text{Rhen}_2\text{pyCl}](\text{SCN})_2$. Dieses Rhodanid scheidet sich beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Chlorids mit einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung in feinem hellgelben Kriställchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten 22,8% Rh, 21,6% N, 28,9% C und 4,8% H, während sich 22,7% Rh, 21,6% N, 29,1% C und 4,6% H berechnen.

Durch das Rhodanid wird auch der Konstitutionsbeweis der Diäthylendiamino-pyridino-chloro-salze erbracht, bei denen im Falle

des Chlorids von den 3 Chloratomen 2 ionogen gebunden sind und durch andere einwertige Säure-Reste ersetzt werden können.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumnitrat [Rhen₂pyCl](NO₃)₂·2H₂O. Beim Ansäuern einer konzentrierten Lösung des Chlorids mit konzentrierter Salpetersäure scheidet sich das Nitrat in kleinen, hellgelben Kriställchen ab, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten nach der Analyse 20,4% Rh und 19,7% N, während sich 20,7% Rh und 19,7% N berechnen.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodium-hexamchloroplatinat [Rhen₂pyCl](PtCl₆). Dieses Salz fällt bei Zusammenbringen der Lösungen des Chlorids und der Platinchlorwasserstoffsäure als goldgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Von einer Analyse wurde abgesehen.

Entsprechend dem bei den Chlorosalzen geschilderten Verfahren wurde weiterhin untersucht, ob durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Tetrapyridino-dibromo-rhodiumsalze Verbindungen entstehen, die den soeben beschriebenen entsprechen. Tatsächlich konnten zwar keine Diäthylendiamino-dibromosalze erhalten werden, wohl aber Äthylendiamino-dipyridino-dibromo- und Diäthylendiamino-pyridino-bromo-Salze. Ob bei diesen Umsetzungen von der gelben oder orangefarbenen Form des Tetrapyridino-salzes ausgegangen wird, ist gleichgültig.

Äthylendiamino-dipyridino-dibromo-rhodiumbromid [Rhenpy₂Br₂]Br·2H₂O. Orangefarbene Nadeln, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten 17,1% Rh, 9,2% N, 24,4% C, 3,5% H, während sich 17,2% Rh, 9,4% N, 24,1% C und 3,7% H berechnen.

Um festzustellen, ob es sich bei dem vorliegenden Salze auch nicht etwa um eine Äthylendiamino-dipyridino-diaquo-Verbindung handelt, wurde durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure zu einer konzentrierten Lösung des Bromids das Nitrat dargestellt. Da hierbei nur ein Bromatom durch den Nitratrest ersetzt wird, ist die Richtigkeit obiger Formel erwiesen.

Äthylendiamino-dipyridino-dibromo-rhodiumnitrat [Rhenpy₂Br₂]NO₃·2H₂O. Kleine goldgelbe Kriställchen, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten 18,3% Rh, und 9,9% N, während sich 18,4% Rh und 9,7% N berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dibromo-rhodiumdithionat [Rhenpy₂Br₂]₂S₂O₆. Zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorids wird tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Natriumdithionat gegeben. Nach kurzer Zeit, gegebenenfalls nach geringem

Eindunsten scheiden sich die goldgelben Schüppchen des Dithionates ab. Sie sind in Wasser mäßig löslich. Sie enthalten 18,3% Rh und 10,0% N, während sich 18,4% Rh und 10,0% N berechnen. Wir haben ferner das Jodid, das Rhodanid, das Hexachloroplatinat und Perchlorat dieses Komplexes dargestellt. Auch diese Salze entsprechen in ihrem Verhalten den Salzen des Chloro-Komplexes, sind aber etwas mehr orange gefärbt und in Wasser etwas schwerer löslich.

Wie bei der Darstellung des Äthylendiamino-dipyridino-dichlororhodiumchlorids aus dem Tetrapyridino-Salze und Äthylendiamin als Nebenprodukt das Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumchlorid auftritt, so bildet sich auch bei der Darstellung des analogen Dibromosalzes etwa die gleiche Menge Diäthylendiamino-pyridino-bromo-rhodiumbromid. Es scheidet sich aus der Reaktionslösung nach dem Dibromobromid in kleinen schwefelgelben Kristallen ab; an der Luft verwittern sie nicht und verlieren auch beim Stehen über konzentrierte Schwefelsäure nicht ihr Kristallwasser. Über die Konstitution der Bromosalze gilt das bei den Chlorosalzen Ausgeführte in entsprechender Weise.

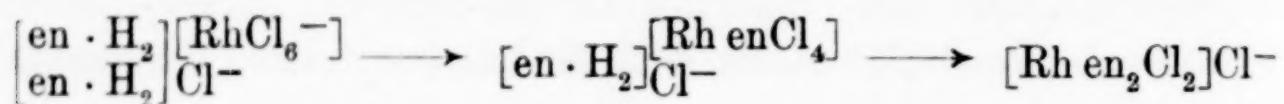
Diäthylendiamino - pyridino - bromo - rhodiumbromid [Rhen₂pyBr]Br₂. Dieses Salz enthält nach der Analyse 19,1% Rh, 19,8% C, 3,9% H und 12,9% N, während sich 19,0% Rh, 19,9% C, 3,9% H und 12,9% N berechnen.

Durch Umsetzen mit konzentrierten Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumrhodanid, sowie mit konzentrierter Salpetersäure und Platinchlorwasserstoffsäure gelang es uns, die den Chlorosalzen entsprechenden Verbindungen darzustellen, die sich in ihren Eigenschaften von diesen nur durch die etwas tiefere Farbe und etwas geringere Löslichkeit unterscheiden.

Schließlich ist es uns gelungen auch einige Salze des Diäthylendiamino-dichloro-komplexes zu gewinnen.

Diäthylendiaminodichloro - rhodiumchlorid [Rhen₂Cl₂] Cl · H₂O. 560 mg Rhodiumtrichlorid wurden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1 g Äthylendiamin-hydrochlorid versetzt. Die Lösung wird aufgekocht, wobei sich kleine rote Kristalle von Äthylendiammonium-hexachloro-rhodiatchlorid ausscheiden. Zu der siedenden Lösung werden 720 mg Äthylendiammonium-diazetat in 15 cm³ Wasser gegeben. Der kristallinische Niederschlag löst sich dabei allmählich auf, und aus der orangebraunen Lösung scheiden sich kleine gelbe Kristalle aus. Später kommen aus der Mutterlauge noch einige orangerote Kristalle. Die beiden verschiedenen gefärbten Verbindungen

werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt und gereinigt. Die kleinen gelben Kristalle, die in Wasser gut löslich sind, erwiesen sich als das Dien-dichlorochlorid und enthielten 29,6% Rh und 16,2% N, während sich 29,6% Rh und 16,10% N berechnen. Die als Nebenprodukt aufgetretenen orangeroten Kristalle konnten wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden. Wir betrachten sie mit Vorbehalt als Äthylendiammonium-äthylendiamino-tetrachlororhodiatchlorid. Sie stellen wahrscheinlich das Zwischenprodukt nachstehender Reaktionsfolge dar.



Die dargestellten Dien-dichlororhodiumsalze entsprechen in ihrem Verhalten den von LEBEDINSKI kürzlich gewonnenen Tetrammin-dichloro-rhodiumsalzen.

Diäthylendiamino - dichloro - rhodiumbromid $[\text{Rhen}_2 \text{Cl}_2 \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Auf Zusatz einer konzentrierten KBr-Lösung zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Diendichloro-chlorids erhält man nach einiger Zeit kleine hellgelbe prismenförmige Kriställchen, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 26,4% Rh, während sich 26,3% Rh berechnen.

Diäthylendiamino - dichloro - rhodiumjodid $[\text{Rhen}_2 \text{Cl}_2 \text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}]$. In entsprechender Weise wie das Bromid wurde auch das Jodid dargestellt und in kleinen, prismenförmigen, gelben Kriställchen erhalten, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 23,4% Rh, während 23,4% Rh berechnet waren.

Diäthylendiamino - dichloro - rhodiumrhodanid $[\text{Rhen}_2 \text{Cl}_2](\text{SCN})$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumrhodanid gegeben, worauf sich kleine hellgelbe prismenförmige Kriställchen ausscheiden, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 29,2% Rh, 20,0% N, 17,0% C und 4,9% H, während sich 29,3% Rh, 20,0% N, 17,0% C und 4,6% H berechnen. Durch das Rhodanid ist auch der Aufbau dieser Salze sichergestellt, so daß bei dem Chlorid von den 3 Chloratomen 2 im Komplex stehen, und das dritte Chloratom als Ion durch andere Ionen, in diesem Falle durch das Rhodanid-Ion, ersetzt werden kann.

Diäthylendiamino - dichloro - rhodiumnitrat $[\text{Rhen}_2 \text{Cl}_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Säuert man eine konzentrierte wäßrige Lösung des Dichlorochlorids mit konzentrierter Salpetersäure an, so scheiden sich kleine, nadelförmige hellgelbe Kriställchen aus, die gut in

Wasser, schlecht in Salpetersäure löslich sind. Sie enthalten 27,6% Rh in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte. In seiner Zusammensetzung und in seinem Äußeren entspricht dieses Diensalz weitgehend dem Tetrammin-dichloro-rhodiumnitrat, das LEBEDINSKI¹⁾ dargestellt und untersucht hat.

Zusammenfassung

1. Es wurden Hydrate und Alkalifluorid-Komplexsalze des Rhodiumfluorids dargestellt.
2. Es wurde der Zustand der beiden Rhodiumchlorid-Modifikationen in ihren Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit, der Molekulargewichte und der Absorptionsspektren untersucht.
3. Es wurde die Konstitution der Heptachloro-rhodiate aufgeklärt.
4. Es wurden Rhodiumbromid-dihydrat und Rhodiumjodid dargestellt.
5. Es wurde eine größere Anzahl von Triazido- und Diazido-Komplexsalzen des dreiwertigen Rhodiums dargestellt und untersucht.

¹⁾ W. W. LEBEDINSKI, Izwestija Inst. Iznrossija Platin **12** (1935), 74.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Die katalytische Äthylenhydrierung an Kupfer-Nickel-Legierungen

[Katalytische Untersuchungen an Legierungen. V.¹⁾]

Von G. RIENÄCKER und E. A. BOMMER

Mit 3 Abbildungen im Text

In einer Reihe von Mitteilungen wurde über Untersuchungen der Katalyse an Modell-Mischkatalysatoren berichtet, als solche Modelle wurden Legierungen benutzt. An verschiedenen Beispielen konnte gezeigt werden, daß die katalytischen Eigenschaften von Mischkontakten aus zwei lückenlos mischbaren Komponenten keineswegs der Additivität entsprechen. Der Gang der Aktivierungsenergien des Ameisensäuredampfzerfalls an Cu-Pd-Legierungen²⁾ zeigte z. B., daß der sehr kleine Wert des Palladiums schon durch geringe Kupferzusätze stark erhöht, also verschlechtert wird, was in gewisser Analogie zu dem magnetischen Verhalten dieser Legierungen steht. Deswegen schien es von Interesse, weitere Untersuchungen der Katalyse an Mischkristallen des diamagnetischen Kupfers mit einem paramagnetischen Metall der 8. Gruppe vorzunehmen. In dieser Mitteilung wird über Messungen der Äthylenhydrierung an Kupfer-Nickel-Legierungen berichtet.

Das katalytische Verhalten von einigen Kupfer-Nickel-Legierungen wurde schon öfter beschrieben, vor allem im Hinblick auf die Auswirkung der magnetischen Umwandlung (Curiepunkt) auf die katalytische Wirksamkeit³⁾. Unsere Meßtemperaturen bewegten sich jedoch stets oberhalb der Temperatur der magnetischen Umwandlung.

¹⁾ 4. Mitteilung: G. RIENÄCKER u. E. A. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 263 (Hydrierung des Äthylens an Kupfer-Silber-Legierungen).

²⁾ G. RIENÄCKER, G. WESSING u. G. TRAUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 252.

³⁾ Vgl. vor allem Arbeiten von J. A. HEDVALL und Mitarbeitern, z. B. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 445; SH. AOYAMA, J. MATSUZAWA u. T. TAKAHASHI, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokio 34 (1938), 957.

1. Katalysatoren und Meßmethodik

Die Komponenten Nickel und Kupfer bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Die Schmelzpunkte steigen gleichmäßig von dem des Kupfers (1083°) zu dem des Nickels (1452°) an.

Als Katalysatoren verwandten wir die Legierungen in kompakter Form (als Blech), um ausmeßbare und vergleichbare Oberflächen zu haben. Wir verdanken die Legierungen dem freundlichen Entgegenkommen der Firma G. Rau in Pforzheim. Als Nickel wurde von der Firma Rau Mondnickel verwandt und als Kupfer umgegossenes Elektrolytkupfer, die zusammengeschmolzen und ausgewalzt wurden; zur Erleichterung des Schmelzens und Gießens diente ein Zusatz geringer Mengen von 50%igem Mangan-Kupfer. Vor ihrer Verwendung wurden die Legierungen genau analysiert und mit Hilfe der kolorimetrischen Methode auf Mangan untersucht¹⁾. Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung der verwandten Katalysatoren wieder; in der letzten Spalte ist der Mangangehalt angeführt. Der mittlere Korndurchmesser wurde unter dem Metallmikroskop ausgemessen.

Tabelle 1
Übersicht über die Katalysatoren

Nr.	Zusammen-setzung (Atom-%)	Form	Ober-fläche in cm ²	Mittlerer Korndurch-messer (cm)	Mangangehalt in %
1	100 Cu	Blech p. a. MERCK	396	0,015	unter 0,005
2	8,5 Ni		996	0,020	0,045
A	12,9 Ni		660	0,015	
B	16,0 Ni		660	0,015	
C	18,1 Ni		660	0,020	{ unter 0,005
D	19,2 Ni	Bleche, hergestellt	660	0,015	
3	19,8 Ni	aus Mondnickel	771	0,016	0,13
4	28,9 Ni	und Elektrolyt-	851	0,025	0,05
5	38,2 Ni	kupfer	606	0,015	0,10
6	48,8 Ni		668	0,020	0,18
7	60,5 Ni		864	0,010	
8	70,6 Ni		792	0,030	
9	80,3 Ni		387	0,020	{ unter 0,005
10	100,0 Ni	Blech p. a. MERCK	595	0,015	

Daß die Legierungen mit 60,5, 70,6 und 80,3 Atom-% Nickel praktisch mangelfrei sind, trotzdem gerade diesen Legierungen in merklichen Umfang Mangan-Kupfer zugegeben worden ist, wird vermutlich daher röhren, daß die Schmelzen dieser Legierungen infolge ihres hohen Schmelzpunktes sehr hoch erhitzt werden mußten und daß

¹⁾ H. BILTZ u. W. BILTZ, Ausf. quantitat. Analysen, 2. Aufl., S. 374 (1937).

bei dieser hohen Temperatur das Mangan restlos verdampft bzw. verschlackt ist.

Die später angefertigten Legierungen A—D waren offenbar mit weniger Manganzusatz erschmolzen worden, da ihr Mangan gehalt unter unserer Nachweisbarkeitsgrenze lag. Eine Legierung mit ungefähr 90 Atom-% Nickel war aus technischen Gründen als Blech oder Draht nicht herzustellen.

Die Metalle wurden vor den Messungen rund 24 Stunden in reinem Wasserstoff bei 700° ausgeglüht.

Wir führten die Messungen nach der Strömungsmethode in der schon früher beschriebenen Apparatur¹⁾ aus. Um sicher zu gehen, daß die Reaktion bei den zu den Messungen nötigen verhältnismäßig hohen Temperaturen (400—600°) im gewünschten Sinne verlief, wurden gerade bei inaktiven Katalysatoren Vollanalysen der gasförmigen Reaktionsprodukte vorgenommen. Bei diesen Analysen wurde Äthylen mit Bromwasser und Wasserstoff in der Palladium-Pikratpipette absorbiert, dann folgte die Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in der Explosionspipette und die Berechnung ihres Anteiles in der üblichen Weise. Bei einem Katalysator der Zusammensetzung 19,2 Atom-% Ni erhielt man nach der Katalyse bei 596° (Ausgangsgas 54% C₂H₄, 46% H₂) folgende Werte:

C ₂ H ₄	: 44%
H ₂	: 35%
C ₂ H ₆	: 18%
CH ₄	: nicht gefunden.

Aus der Abnahme des Äthylen- bzw. H₂-Gehaltes berechnet sich¹⁾ eine Ausbeute an Äthan von 16 bzw. 19%.

In Anbetracht der nicht sehr hohen Genauigkeit der angewandten gasanalytischen Methode ist die Übereinstimmung mit der Theorie befriedigend. Auch bei den kupferreichen Legierungen verlief die Reaktion also bei der angewandten hohen Temperatur im wesentlichen in der Richtung der Hydrierung. Gelegentlich trat eine sehr schwache Kohleabscheidung ein, die auf geringe Nebenreaktionen schließen ließ.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war noch bedeutend besser als in der vorigen Untersuchung.

2. Ergebnisse

Um Kenntnis zu gewinnen über die Reaktionsordnung wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Teildruck des

¹⁾ G. RIENÄCKER u. E. A. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 263.

Äthylens im Ausgangsgase untersucht. Als Katalysator diente reines Nickel, da in der früheren Untersuchung für Kupferkatalysatoren schon das Vorliegen der ersten Ordnung sichergestellt war. Bei 360° und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 20 cm³/Minute ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2
Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit
von der Zusammensetzung des Ausgangsgases

% C ₂ H ₄ im Ausgangsgas	cm ³ C ₂ H ₄ im Reaktionsprodukt (umgerechnet auf 100 cm ³ Ausgangsgas)	cm ³ C ₂ H ₆	Umsatz %
15	4,4	10,6	70,2
24	7,5	16,5	68,7
37	11,1	25,9	70,0
46	13,5	32,5	70,7
52	15,0	37,0	71,2

Die Hydrierung verläuft also genau wie bei der Hydrierung an Kupfer-Silber-Legierungen nach der ersten Ordnung, da die entstandene Äthanmenge proportional dem Teildruck des Äthylens im Ausgangsgase ist. In der vierten Spalte der Tabelle 2 ist der prozentische Umsatz eingesetzt, der unabhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsgases ist. In den eigentlichen Meßreihen charakterisierten wir die Reaktionsgeschwindigkeit durch den prozentischen Umsatz.

Die Logarithmen des Umsatzes ergaben, gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, eine Gerade, auch bei reinem Nickel. Dies ist von Interesse, da an hochaktiven Nickel- und anderen Kontakten in verschiedenen Untersuchungen¹⁾ infolge einer sehr komplizierten Kinetik der Hydrierung keine geradlinige Abhängigkeit gefunden wurde. Auf Angabe von Einzelresultaten und Kurven soll hier verzichtet werden. Die gesamten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 und den Abb. 1—3 dargestellt.

In der Tabelle 3 sind zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit die Umsätze (*A*), bezogen auf 100 cm² Oberfläche angegeben. Die Aktivierungsenergie wurde aus der Temperatur-

¹⁾ Z. B. G.-M. SCHWAB u. H. ZORN, Z. physik. Chem. Abt. B **32** (1936), 196; R. N. PEASE, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1876; H. ZUR STRASSEN, Z. physik. Chem. Abt. A **169** (1934), 81; R. KLAR, Z. physik. Chem. Abt. A **168** (1934), 215; A **174** (1935), 1; B **27** (1935), 319.; C. SCHUSTER, Z. physik. Chem. Abt. B **14** (1934), 249.

Tabelle 3
Ergebnisse der Messungen

Nr.	Katalysator-zusammensetzung (Atom-%)	Reziproker Korndurchmesser (cm ⁻¹)	Umsatz A		log A		Scheinbare Aktivierungsenergie (kcal)	Aktionskonstante (log α)
			400°	500°	400°	500°		
1	100,0 Cu	65	0,11	0,87	0,03-1	0,94-1	19,5	5,3
2	8,5 Ni	50	0,09	0,59	0,90-2	0,77-1	19,3	5,2
A	12,9 Ni	65	0,10	0,76	0,01-1	0,88-1	19,3	5,3
B	16,0 Ni	65	0,11	0,81	0,04-1	0,91-1	20,1	5,5
C	18,1 Ni	50	0,08	0,64	0,91-2	0,80-1	21,0	5,7
D	19,2 Ni	65	0,14	1,05	0,13-1	0,02	21,0	5,9
3	19,8 Ni	65	2,52	18,20	0,40	1,26	21,2	7,3
4	28,9 Ni	40	0,98	12,30	0,99-1	1,09	23,4	7,6
5	38,2 Ni	65	1,45	16,30	0,16	1,21	24,7	8,0
6	48,8 Ni	50	1,12	12,30	0,05	1,09	25,0	8,1
7	60,5 Ni	100	3,16	26,30	0,50	1,42	23,9	8,2
8	70,6 Ni	35	1,74	15,20	0,24	1,18	22,0	7,3
9	80,3 Ni	50	5,25	20,00	0,72	1,30	15,0	5,6
10	100,0 Ni	65	8,32	19,10	0,92	1,28	5,0	1,2

abhängigkeit der Umsätze berechnet. In der letzten Spalte sind die „Aktionskonstanten“ $\log \alpha$ angeführt, die sich nach der Gleichung:

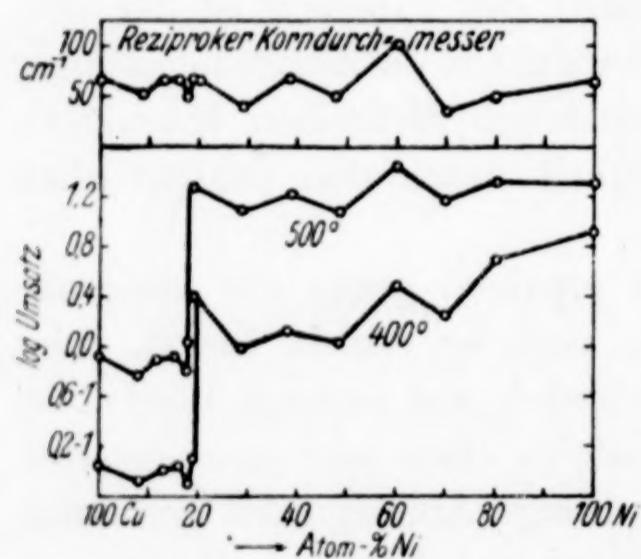


Abb. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylenhydrierung an Cu-Ni-Legierungen

ist als Kupfer, und zwar beträgt der Unterschied über eine Zehnerpotenz. Dieser Unterschied in den Aktivitäten der reinen Komponenten war wohl vorauszusehen, da Nickel als ein sehr guter Hydrierungskatalysator bekannt ist. Die geringe Aktivität des Kupfers ist auch beim Katalysator 2 (8,5 Atom-% Nickel) zu beobachten. Vom Katalysator 3 (19,8 Atom-% Nickel) an

$$\log A = -\frac{E}{2,3 RT} + \log \alpha$$

ergeben.

Abb. 1 gibt den Gang der Umsätze in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom reziproken Korndurchmesser, Abb. 2 die Aktivierungsenergie (auf der Ordinate in abnehmender Reihenfolge), Abb. 3 die Aktionskonstante $\log \alpha$ wieder.

Reaktionsgeschwindigkeit. Aus Abb. 1 ergibt sich, daß Nickel bedeutend aktiver

nähern sich die Legierungen der Aktivität des Nickels. Der große Unterschied zwischen Katalysator 2 und 3 wurde durch wiederholte Messungen bestätigt. Um den überaus unerwarteten scharfen Anstieg der Wirksamkeit zwischen Katalysator 2 und 3 noch genauer zu untersuchen und das Konzentrationsgebiet dieses Sprunges enger festzulegen, wurden nachträglich die Legierungen A—D mit einem Ni-Gehalt zwischen 8,5 und 19,8 Atom-% angefertigt und untersucht. Es spricht für die Reproduzierbarkeit der Messungen, daß sich diese Legierungen in den Gang der Aktivitäten und Aktivierungsenergien gut einfügen. So konnten wir feststellen, daß der Sprung der Wirksamkeit sehr scharf zwischen 19,2 und 19,8 Atom-% Nickel auftritt.

Die kleineren Schwankungen der Wirksamkeit von 0 bis 19,2 einerseits und von 19,8 bis 100 Atom-% Ni andererseits gehen parallel mit dem reziproken Korndurchmesser, der bekanntlich der Länge der Korngrenzlinien pro Flächeneinheit entspricht. Dieser gleichsinnige Gang der Kurven ist auf Abb. 1 deutlich zu ersehen. Dagegen ist der starke Wirksamkeitssprung zwischen den kupferreichen Legierungen (bis 19,2 Atom-%) und den nickelreichen (von 19,8 Atom-% an) sicher nicht auf Unterschiede der Korngröße zurückzuführen, dieser Sprung von fast zwei Zehnerpotenzen erweckt vielmehr schon qualitativ den Eindruck, als seien die Legierungen bis 19,2 Atom-% „kupferähnlich“, von 19,8 Atom-% an „nickelähnlich“. Ohne weitere Vermutungen über den Grund dieses Anstieges auszusprechen, sei nur darauf hingewiesen, daß ziemlich genau bei diesen Nickelgehalten die Legierungen die rote Kupferfarbe verlieren und farblos (weiß, nickelfarben) werden¹⁾, was darauf schließen läßt, daß in irgendeiner noch unbekannten Weise der Bindungszustand der Elektronen geändert wird.

Durch den starken Wirksamkeitssprung sind die Legierungen von 20 bis 80 Atom-% Nickel aktiver, als es der Additivität entsprechen würde, es liegt also eine Verstärkung vor (vor allem bei der 500°-Kurve). Bei Betrachtung der Kurve wäre rein formal diese Verstärkung als Typ der strukturellen Verstärkung²⁾ des wirksamen Nickels durch das fast unwirksame Kupfer anzusprechen, doch hat dieser Begriff nur bei mehrphasigen Kontakten einen anschaulichen Sinn, nicht aber

¹⁾ Wir erinnern uns mit Dankbarkeit an die Anregungen, die wir Herrn Geheimrat TAMMANN † bei Diskussionen unserer Ergebnisse verdanken.

²⁾ G.-M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Z. physik. Chem. Abt. B **9** (1930), 265; G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 209ff., Berlin 1931.

bei homogenen Mischkristallen¹⁾. Die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten ergeben auch, daß ein anderer Typ der Verstärkung hier vorzuliegen scheint.

Aktivierungsenergie und Aktionskonstante. Bei den reinen Metallen fanden wir, entsprechend der Erfahrung des Chemikers, für den guten Hydrierungskatalysator Nickel eine kleine, für den schlechten Katalysator Kupfer eine hohe Aktivierungsenergie. Der Wert von 5 kcal für Nickel ist als sehr klein zu bezeichnen, die katalytisch wirksamen Bezirke müssen also eine sehr starke Einwirkung auf mindestens eine Komponente des Substrats (Wasserstoff oder Äthylen) haben. Der Wert steht in bester Übereinstimmung mit den

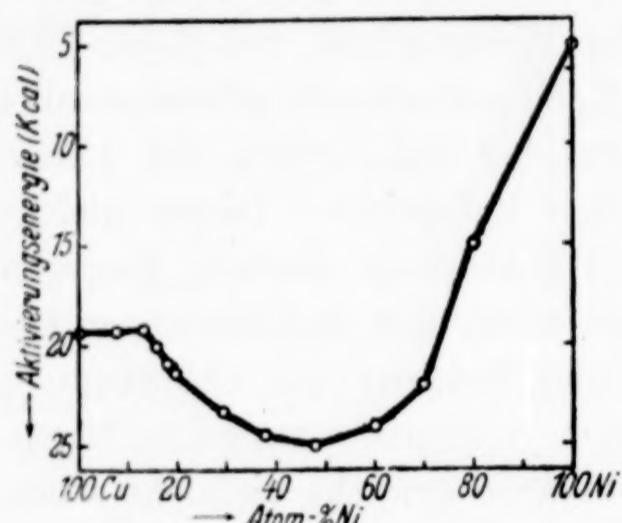


Abb. 2. Aktivierungsenergien
der Äthylenhydrierung
an Kupfer-Nickel-Legierungen

Messungen von TOYAMA²⁾ und RIDEAL³⁾, die für die Äthylenhydrierung an Nickelblech 6 kcal bzw. 5,1 kcal fanden. Die katalytisch wirksamen Bezirke müssen beim reinen Kupfer dagegen die Substratmoleküle weniger stark beeinflussen, wie die gefundene Aktivierungsenergie von 19,5 kcal erkennen läßt. Kupferpulver wurde von PEASE⁴⁾ früher schon untersucht, er fand Aktivierungsenergien von 7 kcal und 10,8 kcal, also kleinere

Werte als in dieser Arbeit für Kupferblech gefunden wurden. Dieser Unterschied ist von Interesse, zum Teil ist er wohl durch die komplizierte Kinetik der Reaktion an hochaktiven Katalysatoren bedingt⁵⁾, er kann aber auch teilweise auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß die Aktivierungsenergien vom Verteilungsgrad abhängen, wie es im hiesigen Institut an anderen Beispielen auch beobachtet wurde. Die Aktivierungsenergien der Legierungen zeigen eine starke Verschlechterung (Erhöhung) des Wertes durch Kupferzusatz zum Nickel, umgekehrt auch eine Erhöhung des Kupferwertes durch Nickelzusatz, die gegenseitige Verschlechterung führt zu dem Minimum in Abb. 2.

¹⁾ Vgl. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 372.

²⁾ O. TOYAMA, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **11** (1935), 319.

³⁾ E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. **121** (1922), 309.

⁴⁾ R. N. PEASE, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2235.

⁵⁾ G.-M. SCHWAB u. H. ZORN, J. physik. Chem. Abt. B **32** (1936), 196.

Diese Ergebnisse sind durchaus unerwartet, denn bei allen katalytischen Messungen an Mischkristallreihen, die bisher in diesem Institut ausgeführt wurden [Ameisensäurezerfall an Kupfer-Gold, Silber-Gold¹), Kupfer-Palladium²), Kupfer-Platin³)], fielen die Werte für die Aktivierungsenergien nicht aus dem Intervall heraus, das durch die Werte der reinen Komponenten eingegrenzt ist. Es war erwartet worden, daß die Cu-Ni-Katalysatoren eine gewisse Ähnlichkeit mit den Cu-Pd-Kontakten aufweisen würden. Sie besteht insofern, als in beiden Fällen die Aktivierungsenergie der wirksameren Komponenten (Ni, Pd) durch relativ geringe Kupferzusätze stark erhöht wird, die Atomfelder von Ni und Pd werden also durch die isomorphe Einlagerung von Kupfer stark verändert, jedoch übersteigen die Werte der Cu-Pd-Legierungen nie den des Kupfers.

Die Erhöhung der Aktivierungsenergie über die des Kupfers im Gebiet von 20—70% Ni würde nun erwarten lassen, daß diese Legierungen schlechte Katalysatoren sind, zum mindesten ist die Qualität ihrer aktiven Bezirke schlechter als die der Katalysatoren mit 80 bzw. 100% Ni und sogar des Kupfers. Aus Abb. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß z. B. bei 500° die Katalysatoren von 20—70% Nickel denen mit 80 und 100% Nickel gleichwertig sind. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit an diesen beiden letzteren ist sicher auf die geringe Aktivierungsenergie zurückzuführen, die gleich hohe der Legierungen mit 20—70% muß dann offenbar durch eine zahlenmäßige Erhöhung der Reaktionsgelegenheiten bedingt sein, durch welche die Verschlechterung durch die Erhöhung der Aktivierungsenergie ausgeglichen, sogar überkompensiert wird.

Dies geht aus dem Gange des temperaturunabhängigen Gliedes der ARRHENIUS'schen Gleichung $\log \alpha$ hervor, das unter gewissen Voraussetzungen ein Maß für die Zahl der wirksamen Bezirke darstellt (Abb. 3).

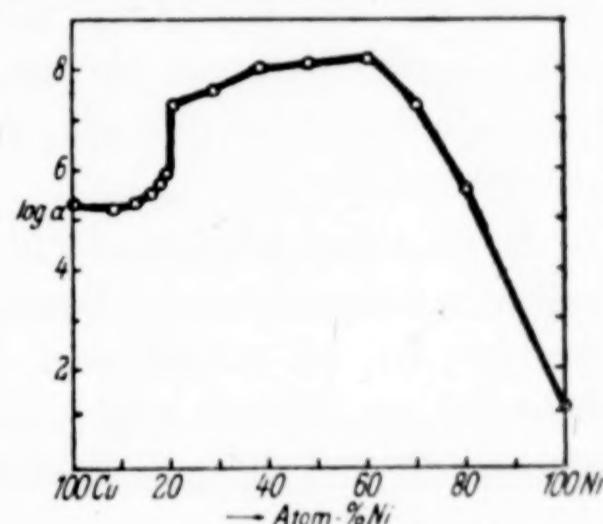


Abb. 3. Aktionskonstante ($\log \alpha$)

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

²⁾ G. RIENÄCKER, G. WESSING u. G. TRAUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 252.

³⁾ G. RIENÄCKER u. H. HILDEBRANDT, unveröffentlichte Versuche.

Eine Diskussion dieser Größe ist hier zulässig und aufschlußreich, da wir es ja mit kompakten Katalysatoren von genau meßbarer und vergleichbarer Oberfläche zu tun haben; diese Größe ist bei pulverförmigen Katalysatoren natürlich außerordentlich strukturempfindlich und ändert sich sehr stark mit der Darstellungs- und Vorbehandlungsart.

Dem Wirksamkeitssprung entspricht der starke Anstieg von $\log \alpha$ zwischen 19,2 und 19,8% Ni; zwischen 20 und 70% durchlaufen die Werte ein Maximum.

Es ist in diesem Zusammenhange interessant, daß YOSHIKAWA¹⁾ aus Untersuchungen der Benzolhydrierung an Cu-Ni-Katalysatoren schließt, daß ein Zusatz von Kupfer zum Nickel die stärker aktiven Stellen vermindert und die weniger aktiven vermehrt; dies stimmt völlig mit dem Bilde überein, das auf Grund unserer Versuche hier entworfen wird.

Es ist schon oft festgestellt worden, daß bei Katalysatoren mit qualitativ ausgezeichneten Bezirken die Zahl dieser wirksamen Stellen sehr klein ist, wie es sich auch an den hier untersuchten Kontakten wiederum am Nickel zeigt; umgekehrt enthalten die Legierungen zwischen 20 und 70% Ni Zentren geringerer Wirksamkeit, die aber sehr häufig sind.

Daß solchen Betrachtungen eine gewisse Bedeutung zukommen kann, ergibt sich aus folgendem:

Wenn wir das Wesen der strukturellen Verstärkung (Trägerwirkung) darin sehen, daß durch die Verteilung der aktiven Komponente auf einem Träger die Zahl der aktiven Zentren stark erhöht wird, so ist die Möglichkeit vorauszusehen, daß z. B. reines Nickel, das im kompakten Zustande sehr wenige, aber hochwertige aktive Zentren hat, durch Träger leicht sehr kräftig verstärkt werden kann, daß jedoch ein Kontakt z. B. von 50% Nickel viel weniger leicht strukturell verstärkt werden kann, da er ja im kompakten Zustande schon sehr zahlreiche, aber qualitativ schlechte aktive Stellen besitzt. Es wäre von Interesse, dieser Möglichkeit einmal experimentell nachzugehen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergien und der Aktionskonstanten, daß die Überadditivität der Wirksamkeit der Legierungen von 20 bis

¹⁾ K. YOSHIKAWA, Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstr.) [Tokio] **14** (1935), 22; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **26/27** (1935), Nr. 566.

70% Nickel durch Erhöhung der Zahl der Reaktionsgelegenheiten bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivierungsenergie charakterisiert ist.

Ein solcher Fall der Verstärkung ist bereits von SCHWAB und Mitarbeitern¹⁾ bei der Katalyse des N₂O-Zerfalls an CuO/Al₂O₃-Kontakten gefunden worden; sie fanden folgende Werte:

Katalysator	<i>E</i> (scheinbar)		α
	nach dynam. Messungen	nach stat. Messungen	
CuO	24	26—29	$2 - 12 \times 10^7$
CuO/Al ₂ O ₃ . . .	29	32	3×10^7
Al ₂ O ₃	25	29,3	7×10^7

Auch hier wird die Verschlechterung des Mischkontaktees infolge der erhöhten Aktivierungsenergie überkompensiert durch Erhöhung von α , so daß die Wirksamkeit der Mischung höher ist als die der Komponenten. Für derartige Fälle der Verstärkung wurde von SCHWAB und Mitarbeitern die Benennung „anomale Verstärkung“ vorgeschlagen.

Durch röntgenographische Prüfung der Kontakte und genaue kinetische Analyse konnte diese anomale Verstärkung darauf zurückgeführt werden²⁾, daß offenbar an den Berührungsstellen der Komponenten im Mischkontakt eine neue Substanz entstanden sein müsse (vielleicht eine Verbindung vom Spinelltyp), deren Adsorptionskoeffizient so besonders groß ist, daß der Zerfall des N₂O an ihr bei weitem überwiegt trotz der Reaktionsgelegenheit des Substrates an den sicher noch vorhandenen energetisch besseren, aber selteneren Aktivzentren des CuO.

In der homogenen Mischkristallreihe Cu-Ni haben wir für derartige Verhältnisse keine Anhaltspunkte. Die normalen Kennzeichen einer anomalen Verstärkung treffen auch für die Katalyse der Äthylenhydrierung an diesen Legierungen zu, doch fehlt, wie so häufig bei Legierungen, heute noch eine Beziehung zu dem inneren Aufbau der Katalysatoren³⁾. Eine Kenntnis der Zusammenhänge von kata-

¹⁾ G.-M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Z. physik. Chem. Abt. B **25** (1934), 411; G.-M. SCHWAB u. R. STAEGER, ebenda S. 418.

²⁾ G. WAGNER, G.-M. SCHWAB u. R. STAEGER, Z. physik. Chem. Abt. B **27** (1934), 439.

³⁾ Eine Andeutung eines gleichsinnigen Ganges der Aktivierungsenergie und der magnetischen Suszeptibilitäten, wie er bei Cu-Pd-Legierungen gefunden wurde, ist nicht vorhanden.

lytischen Eigenschaften mit dem Atombau müßte auch erlauben, die auffällige Parallelität der Farbe und der Wirksamkeit zu deuten.

Der Firma G. Rau, Pforzheim, sind wir wiederum für die Anfertigung und Überlassung der Legierungen zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit der Äthylenhydrierung wird an kompakten Kupfer-Nickel-Legierungen untersucht. Kupfer und kupferreiche Legierungen haben eine geringe, Nickel und die übrigen Legierungen eine hohe Aktivität, zwischen den Katalysatoren der Zusammensetzung 19,2 und 19,8 Atom-% Ni tritt ein sehr steiler Wirksamkeitsanstieg auf. Annähernd bei diesen Konzentrationen tritt auch der Farbwechsel der Legierungen von Rot nach Weiß ein. Die Wirksamkeit der Legierungen von 20—80% Ni übersteigt die Additivität.

Diese Verstärkung ist verknüpft mit einer Erhöhung der Aktivierungsenergie (bis 25 kcal) im Vergleich zu den reinen Komponenten (Cu 19,5; Ni 5 kcal); diese Erhöhung wird durch eine Vergrößerung der Zahl der aktiven Bezirke überkompensiert, so daß im Sinne der Systematik der Verstärkungen bei Mischkatalysatoren eine „anormale Verstärkung“ vorliegt.

Göttingen, Technologisch-chemisches Institut und anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1939.